

Evaluierung der Eigenschaften von industriellen Selektivhydrierkatalysatoren

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Axel Pachulski
aus Wolfen

Referent:	Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus
Korreferent:	Prof. Dr. rer. nat. habil. Markus Busch
Tag der Einreichung:	08. April 2009
Tag der mündlichen Prüfung:	29. Juni 2009

Darmstadt 2009

Dank

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Dezember 2005 bis April 2009 und ist das Ergebnis einer Zusammenarbeit zwischen dem Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie an der Technischen Universität Darmstadt und der KataLeuna GmbH Catalysts.

In erster Linie danke ich Herrn Prof. Peter Claus für die universitäre Betreuung und die Möglichkeit, als externer Doktorand zu promovieren sowie Herrn Dr. Rainer Schödel für die Unterstützung und die ständige Diskussionsbereitschaft während der gesamten Phase der Entstehung.

Mein Dank gilt weiterhin Herrn Klaus Hoheisel, Herrn Jürgen Hunold und Herrn Michael Keck für die Unterstützung bei der Katalysatorcharakterisierung sowie Herrn Dr. Jeff Kobe für die Hilfestellung bei der Modellierung der Kinetik.

Mein ganz besonderer Dank richtet sich an meine Frau, Nadine Pachulski, und meine Eltern, Horst und Ursula Pachulski für das aufgebrachte Verständnis, für die aufmunternden Worte und für die Kraft, die sie mir gegeben haben.

Inhaltsverzeichnis

Dank	I
Inhaltsverzeichnis	II
1 Einführung und Ziele der Arbeit	1
2 Stand von Wissenschaft und Technik	2
2.1 Herstellung und Verwendung von Ethylen	2
2.2 Selektive Acetylenhydrierung	4
2.3 Katalysatoren für die C ₂ -Selektivhydrierung	6
2.3.1 Optimierung der Pd-Elementverteilung und der Pd-Kristallitgröße	7
2.3.2 Promotoren für Pd-Katalysatoren	8
2.3.3 Wahl eines geeigneten Trägers	10
2.3.4 Optimierung der Textur des Katalysatorträgers	10
2.3.5 Nachbehandlungen des Katalysators	11
2.4 Chemie der C ₂ -tail end-Selektivhydrierung	12
2.4.1 Bruttoreaktionen	12
2.4.2 Sorption der Komponenten am Katalysator	14
2.4.3 Reaktionsmechanismen	15
2.4.4 Kohlenwasserstoffablagerungen auf dem Katalysator	20
2.5 Kinetik	21
2.5.1 Modellierung von chemischen Kinetiken	21
2.5.2 Bewertung von kinetischen Modellen und Parametern	24
2.5.3 Kinetik der Acetylenhydrierung	26
2.6 Stofftransport	30
2.6.1 Filmdiffusion	31
2.6.2 Porendiffusion	33
2.7 Wärmetransport	35
2.7.1 Äußerer Wärmeübergang	36
2.7.2 Wärmeleitung im Katalysatorkorn	36
2.8 Berechnung von Reaktoren	37
3 Experimenteller Teil	39
3.1 Katalysatorkenndaten und -charakterisierung	39
3.1.1 Chemische Zusammensetzung	40
3.1.2 Dispersitätsmessungen	40
3.1.3 Texturuntersuchungen	45
3.1.4 Elementverteilung über dem Formlingsquerschnitt	46
3.1.5 Untersuchungen zur Legierungsbildung	49
3.2 Versuchsanlage für die katalytischen Untersuchungen	53

4	Ergebnisse und Diskussion	60
4.1	Experimente zur C ₂ -tail end-Selektivhydrierung	60
4.1.1	Stabilitätsuntersuchungen	60
4.1.2	Untersuchungen von gebrauchten Katalysatoren	63
4.1.3	Experimente zur Regenerationsfähigkeit	69
4.2	Kinetik der C ₂ -tail end-Selektivhydrierung	71
4.2.1	Kinetische Untersuchungen	71
4.2.2	Modellierung der Kinetik	80
4.2.3	Statistische und thermodynamische Bewertung des kinetischen Modells	87
4.2.4	Einfluss von Stoff- und Wärmetransport auf die Kinetik	93
4.3	Berechnung eines Bypass-Reaktors	99
5	Zusammenfassung und Ausblick	102
6	Symbol-, Index- und Abkürzungsverzeichnis	106
7	Literaturverzeichnis	112
8	Anhang	120
8.1	Abbildungen und Tabellen	120
8.2	Berechnung von Stoffdaten und anderer Größen	137
8.3	Ermittlung der kinetischen Parameter	141
	Lebens- und Bildungsgang	144
	Eidesstattliche Erklärung	146
	Erklärung über frühere Promotionsversuche	147

1 Einführung und Ziele der Arbeit

Eine Vielzahl chemischer Produkte lässt sich häufig nur durch Verschaltung mehrerer Prozessstufen in gewünschter Reinheit herstellen. Dabei gewinnen selektive Hydrierungen als eine dieser Stufen zunehmend an Bedeutung. Verunreinigungen in den Einsatzstoffen lassen sich dabei ohne Verlust des Zielproduktes beseitigen. Ein derartiger Reinigungsprozess wird u. a. bei der Ethylenherstellung in Steamcrackern durchgeführt. Beim Steamcracken fällt Acetylen als Nebenprodukt an. Dieses muss auf weniger als 1 *ppmv* reduziert werden, da es bei der Weiterverarbeitung des Ethylens ein erheblicher Störfaktor ist. Das technisch am häufigsten durchgeführte Verfahren zur Reduzierung des Acetylengehaltes ist die C₂-Selektivhydrierung, bei der Acetylen katalytisch zu Ethylen umgesetzt wird. Dabei läuft die konsequente Hydrierung des Ethylens zu Ethan als Nebenreaktion ab und muss minimiert werden. In weiteren Nebenreaktionen werden langkettige Kohlenwasserstoffverbindungen gebildet, die sich auf der Katalysatoroberfläche ablagern und dadurch eine Deaktivierung bewirken. Die Zykluszeiten der Katalysatoren von ca. einem Jahr führen dazu, dass die Katalysatoren mehrmals in ihrer Lebensdauer regeneriert werden müssen.

In der vorliegenden Arbeit erfolgt die Charakterisierung verschiedener Pd-Ag/Al₂O₃-Versuchskatalysatoren hinsichtlich ihrer Performance in der C₂-Selektivhydrierung. Dabei werden sowohl physikalisch-chemische Kenndaten als auch katalytische Messergebnisse aus einem Laborreaktor berücksichtigt. Aus den gewonnenen Kenndaten und Messergebnissen lassen sich Schlussfolgerungen ableiten, welche Eigenschaften zu einem geeigneten Katalysator für die C₂-Selektivhydrierung führen. Es werden weiterhin kinetische Messungen durchgeführt, um die Parameter von verschiedenen kinetischen Geschwindigkeitsansätzen zu ermitteln. Dabei erfolgt die Parameterermittlung mit der Statistiksoftware „SAS“ über ein nichtlineares Regressionsverfahren. Das Modell, welches zur quantitativen Beschreibung der Prozesskinetik am besten geeignet ist, lässt sich durch ein statistisches Auswahlverfahren ermitteln. Anschließend werden die Parameter dieses kinetischen Modells statistisch und thermodynamisch bewertet. Im Anschluss daran erfolgt eine Überprüfung, ob die kinetischen Messungen durch den Stoff- und Wärmetransport überlagert sind. Abschließend wird das kinetische Modell zur Berechnung eines Bypass-Reaktors verwendet. Dazu ist ein Reaktormodell aufzustellen, das eine ausgewählte Betriebsbedingung des Bypass-Reaktors nachrechnen soll. Die Berechnungsergebnisse werden mit den gemessenen Temperaturen und Konzentrationsverläufen aus dem Bypass-Reaktor verglichen. Aus diesem Vergleich lassen sich Rückschlüsse auf die Anwendbarkeit des Reaktormodells sowie des kinetischen Modells bei der Nachrechnung und Auslegung von technischen Reaktoren ziehen.

2 Stand von Wissenschaft und Technik

2.1 Herstellung und Verwendung von Ethylen

Der Aufschwung der Petrochemie und die damit verbundene Zurückdrängung von carbochemischen Prozessen haben zu einer zunehmenden Bedeutung von Olefinen als Ausgangsstoffe für eine Vielzahl chemischer Synthesen geführt. Olefine werden hauptsächlich durch thermische Spalt- und Crackverfahren hergestellt. Die größte Bedeutung unter den Olefinen besitzt das Ethylen. In Europa erfolgt die Herstellung von Ethylen, wie Abbildung 2-1 zu entnehmen ist, zu einem überwiegenden Teil durch die Spaltung von Naphtha (Steamcracken).

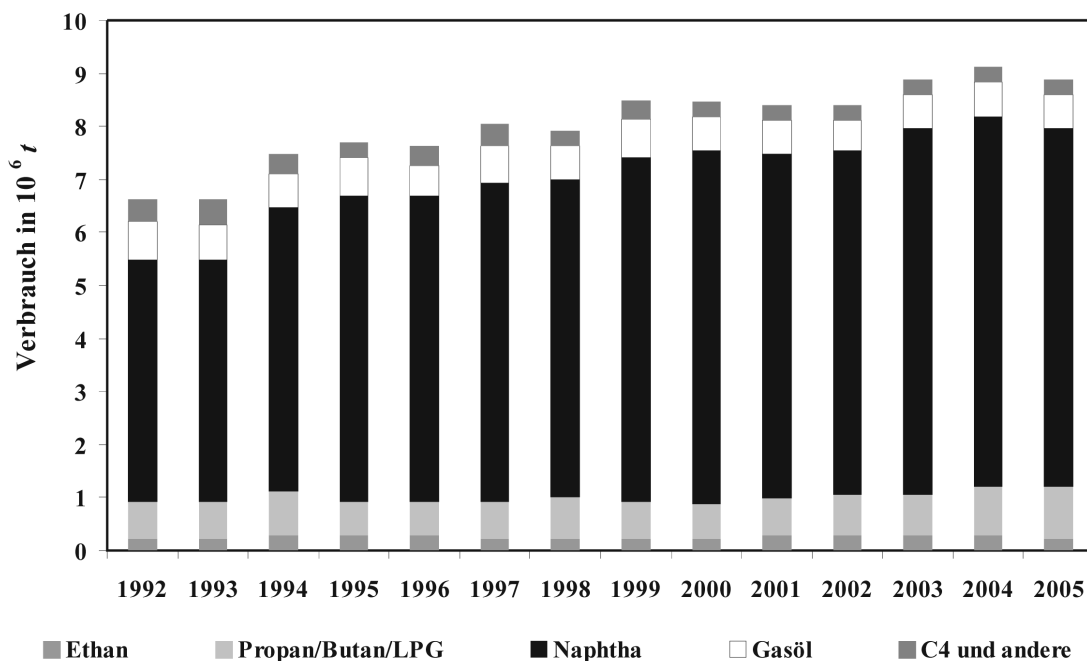


Abbildung 2-1: Rohstoffverbrauch in europäischen Crack-Anlagen [1]

Ein typisches Verfahrensschema eines Steamcrackers ist in Abbildung 2-2 dargestellt. Nach der Spaltung der Rohstoffe bei ca. 1050 °C wird das Spaltprodukt abgekühlt und gereinigt. Danach erfolgt die Entfernung flüssiger Bestandteile (Pyrolysebenzin) sowie eine Verdichtung des Spaltgases. Das Spaltgas enthält bis zu 1 Mol-% Acetylen. Häufig wird jedoch für eine Weiterverarbeitung nahezu acetylenfreies Ethylen benötigt. Die Acetylenkonzentration muss deshalb durch technische Maßnahmen auf ca. 1 ppmv reduziert werden. Dabei hat sich als technischer Prozess die selektive Hydrierung von Acetylen zu Ethylen durchgesetzt. Nach der Hydrierung durchläuft das Gas weitere Destillationskolonnen, bis am Ende technisch reines Ethylen gewonnen wird.

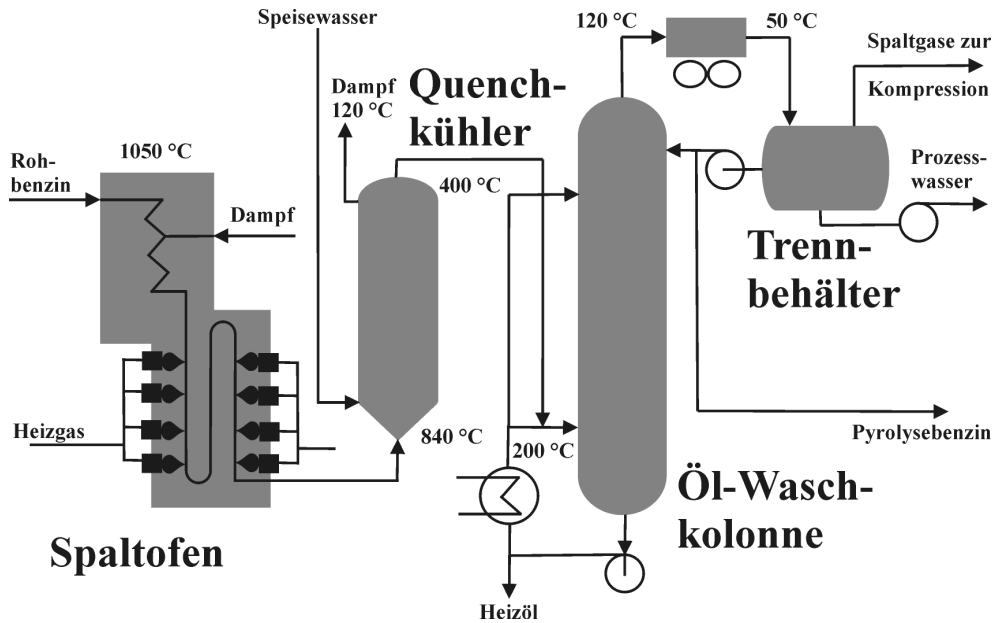


Abbildung 2-2: Verfahrensschema eines Steamcrackers bis zur Spaltgasverdichtung [2]

Ethylen als Rohstoff für ca. 30 % aller petrochemischen Produkte zählt neben Propylen zu den wichtigsten Grundstoffen der organischen Chemie [3]. In Abbildung 2-3 wird verdeutlicht, dass über 50 % des erzeugten Ethylens für die Herstellung von Plastikwerkstoffen (HDPE, LDPE und LLDPE) verwendet werden.

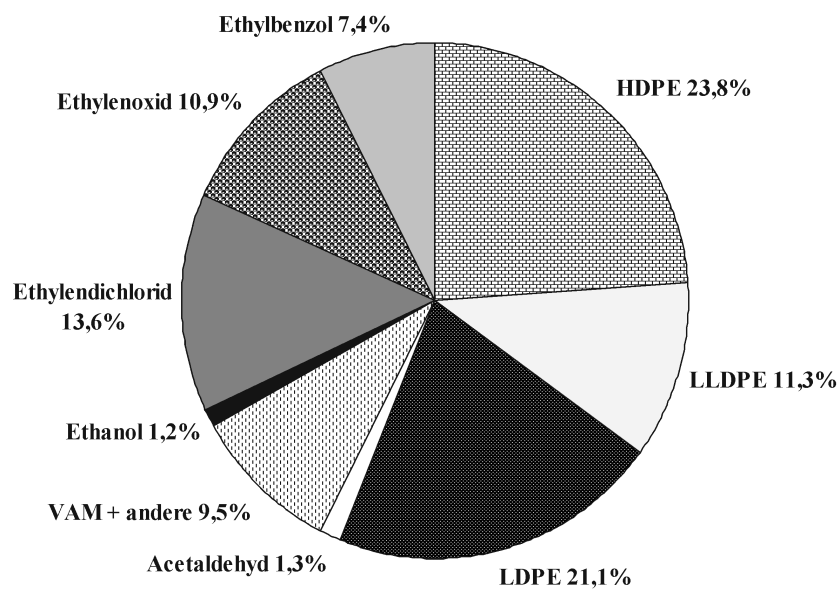


Abbildung 2-3: Produktverteilung von Ethylen in Europa [1]

2.2 Selektive Acetylenhydrierung

Die selektive Hydrierung des Acetylens erfolgt großtechnisch durch drei Verfahren, die als heterogen katalysierte Gasphasenreaktionen durchgeführt werden [4]:

- die C₂-tail end-Selektivhydrierung [5],
- die C₂-front end-Selektivhydrierung [113] und
- die Rohgashydrierung [112].

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich ausschließlich mit der C₂-tail end-Selektivhydrierung. Voraussetzung für dieses Verfahren ist eine vollständige Separation des C₂-Schnittes aus dem Spaltgas des Steamcrackers. Bei der C₂-front end-Selektivhydrierung werden nur die C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffe abgetrennt. Das Gemisch für die C₂-front end-Selektivhydrierung enthält also neben dem C₂-Schnitt zusätzlich Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Methan. Die Rohgashydrierung wird mit dem gesamten Spaltgas durchgeführt.

Bei der C₂-tail end-Selektivhydrierung wird je nach gefordertem Acetylenumsatz die benötigte Wasserstoffmenge zugesetzt. Das Verfahren wird großtechnisch in adiabaten betriebenen Mehrschichtreaktoren durchgeführt, die zwei oder drei Katalysatorbetten besitzen. Der Einsatz von Mehrschichtreaktoren erfolgt, um Zwischeneinspeisungen von Wasserstoff zu ermöglichen. Ein schematisches Fließbild des Prozesses ist in Abbildung 2-4 gegeben.

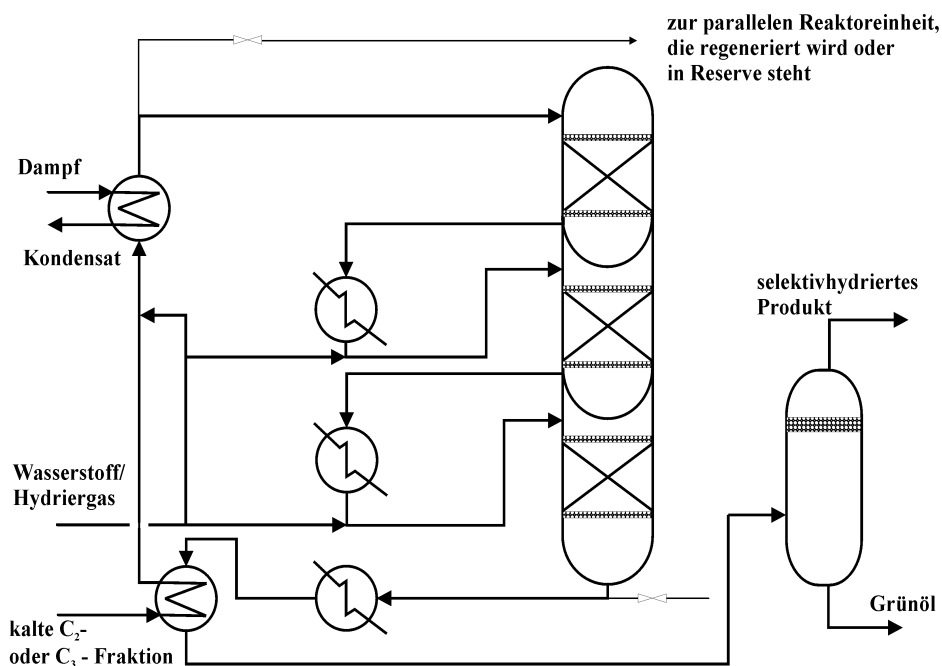


Abbildung 2-4: Fließbild der C₂-tail end-Selektivhydrierung im Mehrschichtreaktor [5]

Zwischen den Katalysatorbetten wird der heiße Produktstrom auf die gewünschte Eingangstemperatur der nächsten Stufe abgekühlt. Die exakten Verfahrensparameter hängen vom genauen Einsatzfall ab und werden der Zielstellung angepasst. Charakteristische Betriebsparameter und eine typische Gaszusammensetzung am Reaktoreingang sind für dieses Verfahren in Tabelle 2-1 zusammengestellt.

Tabelle 2-1: Betriebsparameter und Gaszusammensetzung einer C₂-tail end-Selektivhydrierung [5]

Betriebsparameter		Typische Gaszusammensetzung am Reaktoreingang [Mol-%]	
Eintrittstemperatur [°C]	20 .. 150	Acetylen	1,0
Austrittstemperatur [°C]	40 .. 250	Ethylen	74,4
Druck [bar]	15 .. 40	Ethan	23,8
Katalysatorbelastung $GHSV [m^3 \cdot m_{Kat}^{-3} \cdot h^{-1}]$	1000 .. 5000	Wasserstoff	0,8
Wasserstoff-Acetylen-Molverhältnis $MV [-]$	0,8 .. 2,0	C ₃ -Verbindungen	< 0,005

Die Katalysatorbelastung $GHSV$ ergibt sich aus Gleichung (2.2.1). Der verwendete Gasstrom \dot{V}_G ist auf Normbedingungen bezogen, d. h. auf eine Temperatur von 25 °C und einen Druck von 1 bar.

$$GHSV = \frac{\dot{V}_G}{V_{Kat}} \quad (2.2.1)$$

Der Wasserstoff wird in das erste Katalysatorbett understöchiometrisch zugegeben. Das Wasserstoff-Acetylen-Molverhältnis beträgt dabei ungefähr 0,8. Am Eingang in das letzte Katalysatorbett weist dieses Molverhältnis Werte bis 2,0 auf. Die Definition des Wasserstoff-Acetylen-Molverhältnisses MV ist in Gleichung (2.2.2) gegeben.

$$MV = \frac{x_{H_2}^0}{x_A^0} \quad (2.2.2)$$

C₂-tail end-Selektivhydrierkatalysatoren besitzen Zykluszeiten von sechs bis zwölf Monaten. Die Lebensdauer der Katalysatoren lässt sich auf vier bis fünf Jahre verlängern, wenn mehrere in-situ-Regenerationen durchgeführt werden. Aus diesem Grund sind C₂-tail end-Selektivhydrieranlagen meist mit zwei parallel geschalteten Mehrschichtreaktoren ausgestattet. Wird ein Reaktor betrieben, erfolgt in dem anderen Reaktor die Katalysatorregeneration.

2.3 Katalysatoren für die C₂-Selektivhydrierung

Boitiaux et al. [6] berichten, dass Sabatier bereits 1902 die Hydrierung von Doppel- und Dreifachbindungen an Metallkatalysatoren in der Gasphase bei Atmosphärendruck nachweisen kann. Bei der großtechnisch durchgeführten C₂-Selektivhydrierung werden zunächst Nickel-, Eisen- und Kobaltkatalysatoren eingesetzt. Dabei ist eine ständige Zudosierung von Schwefelverbindungen notwendig, um Ethylenverluste zu minimieren. Außerdem müssen sehr häufig Regenerationen durchgeführt werden, weil unerwünschte Polymerisationsreaktionen verstärkt ablaufen und dies in Katalysatorversetzungen sowie kurzen Katalysatorlaufzeiten resultiert [8]. Erst durch die Grundlagenuntersuchungen von Bond et al. [7] wird gegen Ende der 50-er Jahre des 20. Jahrhunderts bewiesen, dass Palladium die höchste Aktivität und Selektivität bei der Hydrierung acetylenischer Verbindungen aufweist. Ungefähr ab 1970 wird großtechnisch ein neuer Katalysatortyp für die selektive Acetylenhydrierung eingesetzt, der durch Imprägnierung eines Al₂O₃-Trägers hergestellt wird und Palladiumkonzentrationen von ca. 0,04 Ma.-% aufweist [8]. Seit diesem Zeitpunkt werden Pd/Al₂O₃-Katalysatoren bevorzugt für die großtechnisch durchgeführte selektive Acetylenhydrierung eingesetzt. Kurz darauf findet der Übergang zu promotierten Pd-Katalysatoren und dabei vor allem zum System Pd-Ag/Al₂O₃ statt.

Neben Pd-Katalysatoren werden auch andere Katalysatorsysteme für die selektive Acetylenhydrierung untersucht (siehe Tabelle 2-2). Dabei soll insbesondere auf die Untersuchungen des Katalysatorsystems Ni-Zn durch Studt [118] hingewiesen werden, da sich dieses System z. B. durch seinen geringeren Preis im Vergleich zu Edelmetallkatalysatoren auszeichnet. In DFT-Studien werden sowohl für verschiedene bimetallische Pd-Katalysatoren als auch für das System Ni-Zn niedrige Adsorptionseenthalpien von Acetylen und Ethylen berechnet. Daraus wird geschlussfolgert, dass mit diesen Katalysatorsystemen bei der selektiven Acetylenhydrierung hohe Selektivitäten zu Ethylen möglich sind. Im katalytischen Test zeigt sich dann, dass eine Ni₂₅-Zn₇₅-Legierung auf einem Mg/Al₂O₃-Träger bei gleichem Acetylenumsatz sogar eine höhere Ethylenselektivität besitzt als ein Pd₂₅-Ag₇₅-Modellkatalysator.

Durch die stetige Zunahme des Ethylenbedarfs wird permanent nach Möglichkeiten gesucht, die Ausbeute von ethylen erzeugenden Verfahren zu steigern. Eine Möglichkeit ist dabei die Erhöhung der Selektivität zu Ethylen bei der Acetylenhydrierung. Dies lässt sich z. B. durch eine gezielte Modifizierung der Selektivhydrierkatalysatoren erreichen, wobei folgende Ansätze formuliert werden können:

- die Optimierung der Elementverteilung und Kristallitgröße von Palladium
- die Promotierung des Palladiums,

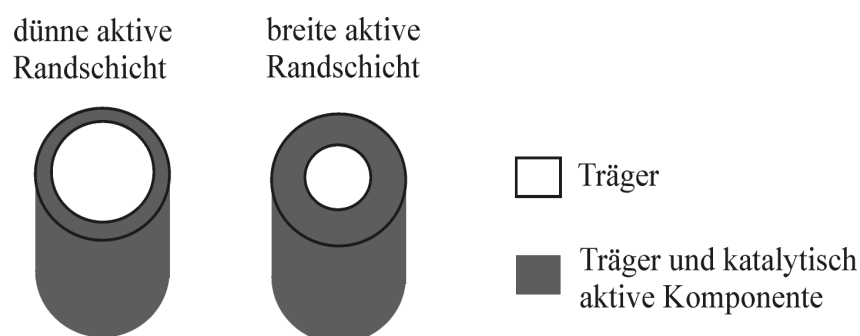
- die Wahl eines geeigneten Trägers,
- die Optimierung der Textur des Katalysatorträgers und
- die Nachbehandlung des Katalysators.

Tabelle 2-2: Katalysatorsysteme für die Acetylenhydrierung

Katalysatorsystem	Referenz	Katalysatorsystem	Referenz
Rh	[7]	Ir	[110]
Pt	[7, 109]	Au	[111, 117]
Ni-S	[58]	Ni-Zn	[118]
Ni-Cu	[107]	Fe	[119]
Ni-Sn	[108]	Cu	[120]

2.3.1 Optimierung der Pd-Elementverteilung und der Pd-Kristallitgröße

Industrielle Selektivhydrierungen wie z. B. die C_2 -tail end-Selektivhydrierung werden meist an Schalenkatalysatoren (egg shell catalysts) durchgeführt, um den Einfluss von Stofftransportwiderständen zu verringern [84]. Die katalytisch aktive Komponente tritt nur in der äußeren Schale des Katalysators auf, welche somit die hydrieraktive Zone des Katalysators darstellt. Die Breite der aktiven Randschicht beeinflusst sowohl die Aktivität als auch die Selektivität des Katalysators. Für einen zylindrischen Katalysatorformling wird die Breite der aktiven Randschicht in Abbildung 2-5 verdeutlicht. Bei der selektiven Acetylenhydrierung begünstigt eine breite aktive Pd-Randschicht die Folgehydrierung zu Ethan, wodurch die Selektivität zu Ethylen sinkt. Ist diese Randschicht zu dünn ausgeführt, werden nicht genügend Acetylenmoleküle adsorbiert und zu Ethylen umgesetzt. Dies resultiert in einer Verringerung der Katalysatoraktivität. Es existiert daher in Abhängigkeit der Pd-Elementverteilung ein Optimum zwischen Aktivität und Selektivität.

**Abbildung 2-5: Schalenkatalysatoren mit abgeschnittener Deckfläche**

Untersuchungen zum Einfluss der Kristallitgröße von Pd/SiO₂-Katalysatoren werden von Den Hartog et al. [110] durchgeführt. Das Hauptergebnis dieser Untersuchungen ist in Abbildung 2-6 dargestellt. Demnach nimmt die Selektivität zu Ethylen bei steigender Pd-Partikelgröße zu. Weiterhin erreicht diese Selektivität bei einem bestimmten Acetylenumsatz einen pseudo-stationären Zustand, der ebenfalls von der Kristallitgröße abhängig ist. Bei Wiederholung der Untersuchungen an einem Katalysator mit einer Kristallitgröße von 1,6 nm lässt sich eine Selektivitätssteigerung verzeichnen (siehe Abbildung 2-7). Als Ursache für diesen Selektivitätsgewinn wird die Bildung einer festen Kohlenwasserstoffschicht aus Acetylen und Wasserstoff auf dem Katalysator betrachtet, die als selektivitätsmodifizierend gilt. Erst wenn die Bildung dieser Kohlenwasserstoffschicht abgeschlossen ist, nimmt die Selektivität einen konstant hohen Wert an. Bei Kristallitgrößen von ≥ 6 nm wird im Wiederholungsexperiment kein Selektivitätsgewinn beobachtet. Weiterhin verschwindet der Einfluss der Kristallitgröße auf die Selektivität, d. h. es werden vergleichbar hohe Selektivitäten bei Pd-Kristallitgrößen zwischen 1,6 und 24 nm gemessen. Folglich ist nur zu bis zur vollständigen Ausbildung der Kohlenwasserstoffschicht ein Kristallitgrößeneinfluss auf die Selektivität vorhanden.

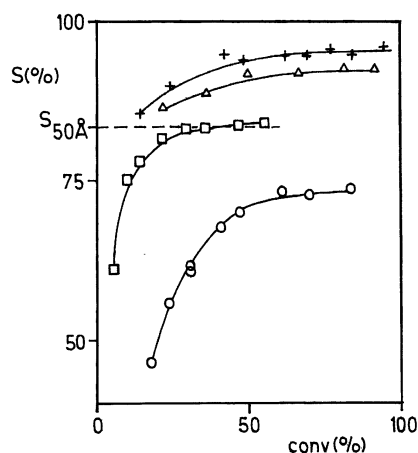


Abbildung 2-6: Einfluss der Pd-Kristallitgröße auf die Ethylenselektivität als Funktion vom Acetylenumsatz bei 0 °C; (+) 24 nm, (Δ) 6 nm, (□) 5 nm und (○) 1,6 nm [110]

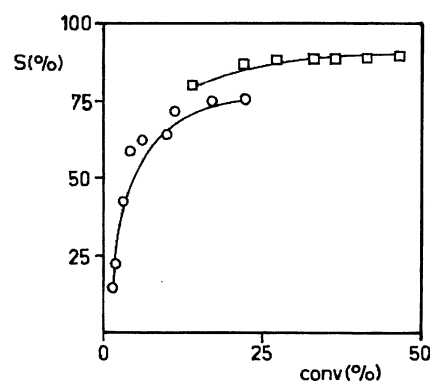


Abbildung 2-7: Selektivitäts-Umsatz-Verlauf bei einer Pd-Kristallitgröße von 1,6 nm und 0 °C im Wiederholungsexperiment [110]

2.3.2 Promotoren für Pd-Katalysatoren

Die Oberflächen von metallhaltigen Katalysatoren sind meist mit Metallpartikeln unterschiedlichen Durchmessers besetzt. Diese Partikel bestehen erfahrungsgemäß aus einer Vielzahl von Metallatomen, obwohl häufig nur ein oder zwei Atome für die Chemisorption eines Moleküls notwendig sind. An den Metallatomen kann ein Molekül unterschiedliche adsorbierte Spezies bilden. Beim Einsatz von Promotoren wird die Oberfläche der Katalysatoren so modifiziert,

dass sich nur bestimmte adsorbierte Spezies bilden. Dadurch verringert sich die Anzahl der möglichen Reaktionspfade bzw. es wird ein bestimmter Reaktionspfad bevorzugt. Van Santen [9] unterscheidet zwischen struktureller und bifunktionaler Promotierung von Metallkatalysatoren. Eine strukturelle Promotierung wird dabei ausschließlich auf den geometrischen Effekt zurückgeführt, während bei einer bifunktionalen Promotierung zusätzlich elektronische Wechselwirkungen zwischen dem aktiven und dem promotierenden Metall existieren. Einen Überblick über die Untersuchungen von promotierten Pd-Katalysatoren gibt Tabelle 2-3.

Tabelle 2-3: Promotierte Pd-Katalysatoren für die selektive Acetylenhydrierung

System	Referenz	System	Referenz	System	Referenz
Pd-Si	[10, 104]	Pd-Au	[90-93, 127]	Pd-Ga	[105, 143, 144]
Pd-Ag	[11-13, 94, 96]	Pd-Pb	[97, 98]	Pd-Ce	[106]
Pd-Ti	[15, 103]	Pd-Co	[99]	Pd-Nb	[106]
Pd-Cu	[36, 89]	Pd-Ni	[100, 163]	Pd-Re	[121]
Pd-Th	[64]	Pd-K	[101, 102]	Pd-Zn	[165]

Durch das Aufbringen von Silizium auf einen Pd-Trägerkatalysator weisen Shin et al. [10] eine rein strukturelle Promotierung des Palladiums nach. Die äußere Pd-Oberfläche wird teilweise durch Silizium abgedeckt, wodurch sich die Anzahl benachbarter Pd-Oberflächenatome verringert (Ensembleeffekt). Während im IR-Spektrum eine deutliche Abnahme des brückengebundenen CO gefunden wird, lässt sich in XPS-Untersuchungen keine signifikante Änderung der elektronischen Verhältnisse nachweisen.

Zhang et al. [11] beweisen mit XRD- und XPS-Untersuchungen, dass Silber auf einem Pd/Al₂O₃-Katalysator eine bifunktionale Promotierung des Palladiums bewirkt. Neben der strukturellen Promotierung in Form einer deutlichen Ag-Anreicherung auf der Katalysatoroberfläche existiert beim System Pd-Ag/Al₂O₃ ein elektronischer Effekt, der durch das Auffüllen von Pd 4d-Orbitalen mit Valenzelektronen des Silbers hervorgerufen wird (Ligandeneffekt). Dieser Ladungsübergang vom Silber zum Palladium wird durch die XANES-Untersuchungen von Huang et al. [12] bestätigt, da eine Zunahme der Elektronendichte im Pd 4d-Band nachweisbar ist. Gegen den Ladungstransfer vom Silber zum Palladium spricht die Theorie von Ponc [131]. Demnach isolieren die Silberatome die Palladiumoberflächenatome in der Art, dass sich die Elektronenkonfiguration von der in einem Kristallgefüge Pd 4d^{9,64} 5s^{0,36} in die eines isolierten Atoms Pd 4d¹⁰ 5s⁰ verändert [126]. Die Elektronen wer-

den dabei inneratomar verschoben und stammen aus dem s- oder dem p-Niveau. Die Theorie von Poncic wird experimentell durch die XANES-Messungen von Coulthard und Sham [95] bestätigt.

2.3.3 Wahl eines geeigneten Trägers

Die technisch angewendeten Pd-Katalysatoren für die Acetylenhydrierung basieren auf Trägern, die meist aus Sintertonerden (α - oder γ - Al_2O_3) hergestellt werden [164]. Sintertonerden sind ein sehr verbreiteter Einsatzstoff zur Trägerherstellung für Metallkatalysatoren. Als Gründe für die hohe Verbreitung von Sintertonerden führen Petzold und Ulbricht [14] u. a. den hohen Schmelzpunkt, die große mechanische Festigkeit und Verschleißfestigkeit sowie ein hervorragendes chemisches und thermisches Verhalten auf.

Kang et al. [15] berichten über die Anwendung des Katalysatorsystems Pd/TiO₂ für die Acetylenhydrierung. Dieser Katalysator besitzt bei der selektiven Acetylenhydrierung eine höhere Selektivität zu Ethylen als das Katalysatorsystem Pd/SiO₂. Allerdings wird kein Vergleich mit dem üblichen Katalysatorsystem Pd/Al₂O₃ vorgenommen. Die höhere Selektivität des Pd/TiO₂-Katalysators wird damit begründet, dass entweder eine teilweise Abdeckung der Pd-Oberfläche mit reduziertem Titandioxid oder ein Elektronentransfer zwischen dem Träger und dem dispersem Metall (SMSI-Effekt) stattfindet. Tauster et al. [16] weisen diesen SMSI-Effekt an Pd/TiO₂-Katalysatoren nach. In diesen Untersuchungen besitzt ein bei 500 °C in Wasserstoff behandelter Pd/TiO₂-Katalysator eine deutlich niedrigere H₂- und CO-Chemisorption als bei 170 °C. Die mittleren Kristallitgrößen und die BET-Oberflächen dieser beiden Katalysatoren unterscheiden sich allerdings nur geringfügig. Deshalb lässt sich die Abnahme der chemisorbierten Mengen weder auf eine Sinterung der Metalloberfläche noch auf den Verlust an geometrischer Oberfläche, sondern nur auf den SMSI-Effekt zurückführen.

2.3.4 Optimierung der Textur des Katalysatorträgers

Bereits beim Herstellungsprozess des Trägers wird die Textur von Metall/Träger-Katalysatoren vorgegeben. Die Oberfläche und die Porenstruktur des Trägers entscheiden wiederum darüber, welche aktive Oberfläche nach dem Aufbringen der Metalle vorliegt. Die Oberfläche und die Porenstruktur eines Katalysators besitzen einen entscheidenden Einfluss auf die Adsorption und Reaktion der Edukte sowie auf die spezifische Aktivität der katalytisch aktiven Komponente. Es ist zu beachten, dass häufig nur ein geringer Anteil der experimentell bestimmten Oberfläche katalytisch aktiv ist. Außerdem befindet sich ein großer Anteil der aktiven Oberfläche in der Porenstruktur des Katalysators. Dieser Anteil steht nur dann

für die Katalyse zu Verfügung, wenn die Edukte in die Porenstruktur des Katalysators diffundieren können. Die Diffusion der Edukte in die Poren des Katalysators ist nur dann möglich, wenn der Porendurchmesser größer als der Moleküldurchmesser ist. Bei Folgereaktionen hat die Porenstruktur außerdem einen Einfluss auf die Selektivität. Im Falle von Porendiffusion kann es in den Poren zur Anreicherung und zur Weiterreaktion eines Zwischenproduktes kommen. Als Folge davon nimmt die Selektivität zu diesem Zwischenprodukt ab.

Bei Chilamkurthi [17] wird am Beispiel der Ethylenhydrierung an Pd/Al₂O₃-Katalysatoren gezeigt, dass sich die Aktivität des Katalysators durch Optimierung der Textur steigern lässt. Dabei wird eine optimale BET-Oberfläche des Katalysators von 30 m²/g bestimmt, während eine bimodale Porenradienverteilung aus Meso- und Makroporen vorliegt. Sind ausschließlich Mesoporen vorhanden, kommt es zur Ausbildung von Transportwiderständen. Infolgedessen verringert sich die Hydriergeschwindigkeit des Ethylens. Die Hydriergeschwindigkeit geht allerdings auch zurück, wenn der Katalysator ausschließlich Makroporen besitzt. Der Grund hierfür ist die Verringerung der BET-Oberfläche bzw. der katalytisch aktiven Oberfläche.

2.3.5 Nachbehandlungen des Katalysators

Eine Fixierung der Metalle am Träger bzw. Wechselwirkungen zwischen Metallen lassen sich häufig nur durch Nachbehandlungen des Katalysators erreichen. Dabei sind Nachbehandlungen im flüssigen Medium sowie im Gasstrom geeignet.

Die Behandlung eines Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysators in einem flüssigen Gemisch aus Wasser und Hydrazin wird bei Cheung et al. [18] beschrieben. Die oxidischen Metalle werden dabei zu Pd⁰ bzw. Ag⁰ reduziert. Das entstandene Reduktionswasser wird anschließend durch eine Trocknung des Katalysators entfernt.

In den Untersuchungen von Jin et al. [19] wird der Nachweis erbracht, dass eine oxidative thermische Nachbehandlung von Pd/Al₂O₃- und Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysatoren zur Vergrößerung der Pd-Kristallite sowie zur Bildung von rauen und unregelmäßig geformten Pd-Partikeln führt. Oxidiertes Palladium lässt sich durch eine Reduktion ab 100 °C oder durch Behandlung in einem wasserstoffhaltigen Reaktionsgemisch bei 70 °C wieder in Pd⁰ überführen. Dabei bleibt die Form und Größe der Partikel erhalten. Erst nach einer Behandlung in Wasserstoff oberhalb von 400 °C gehen die rauen und unregelmäßig geformten Pd-Partikel in eine sphärische und abgerundete Form über. Durch die Untersuchungen von Jin [19] wird außerdem der Beweis erbracht, dass die durch thermische Behandlung von Pd/Al₂O₃-Katalysatoren in Wasserstoff bei Temperaturen zwischen 100 und 500 °C hervorgerufenen morphologische Veränderungen keinen Einfluss auf die Selektivität bei der Acetylenhydrie-

runge haben. Wird hingegen ein Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysator eingesetzt, verringert sich nach einer thermischen Behandlung in Wasserstoff bei 500 °C die Nebenproduktbildung (Ethan und Oligomere). Als Grund für diese Verbesserung der Katalysatorperformance wird die höhere Beweglichkeit des Silbers bei 500 °C und die damit verbundene bessere Verteilung über der Pd-Oberfläche betrachtet (vgl. Kapitel 2.3.1). Bei einer thermischen Behandlung zwischen 650 und 800 °C in Wasserstoff weisen Chen und Ruckenstein [20] eine Sinterung der Oberfläche eines Pd/Al₂O₃-Katalysators nach. Dabei verringert sich nach einer einstündigen Behandlung die BET-Oberfläche um 37 bis 55 %. In den Untersuchungen von Liu et al. [21] wird ein Pd/γ-Al₂O₃-Katalysator mit geringem Anteil θ-Al₂O₃ in einer Dampf-Luft-Atmosphäre thermisch behandelt. Sinterungen der Pd-Oberfläche sind erst im Temperaturbereich oberhalb von 700 °C signifikant.

2.4 Chemie der C₂-tail end-Selektivhydrierung

2.4.1 Bruttoreaktionen

Die relevanten Bruttoreaktionsgleichungen sind in Abbildung 2-8 gegeben. Diese Reaktionsgleichungen werden zur besseren Überschaubarkeit in die Gleichungen (2.4.1), (2.4.2) und (2.4.3) umgeschrieben. Dabei bedeutet A – Acetylen, H₂ – Wasserstoff, Ey – Ethylen, Ea – Ethan und B – Butene. Die selektive Acetylenhydrierung zu Ethylen in Gleichung (2.4.1) stellt die gewünschte Reaktion dar, während die Ethylenhydrierung zu Ethan in Gleichung (2.4.2) eine Folgereaktion ist. Weiterhin lassen sich in der vorliegenden Arbeit 1-Buten, cis-2-Buten und trans-2-Buten im Produkt detektieren, die zu Butenen zusammengefasst werden. Die Butene haben eine Summenkonzentration bis zu 800 ppmv und entstehen durch Hydro-oligomerisierung von Acetylen gemäß Gleichung (2.4.3). Die Butenbildung ist eine Parallelreaktion zur Acetylenhydrierung.



Die Reaktionen (2.4.1), (2.4.2) und (2.4.3) sind nicht molzahlbeständig. Die Molströme werden dennoch als konstant betrachtet, weil deren relative Änderung auch bei vollständigem Umsatz von 0,8 Mol-% Wasserstoff nur 0,8 % beträgt (siehe Tabelle 2-1).

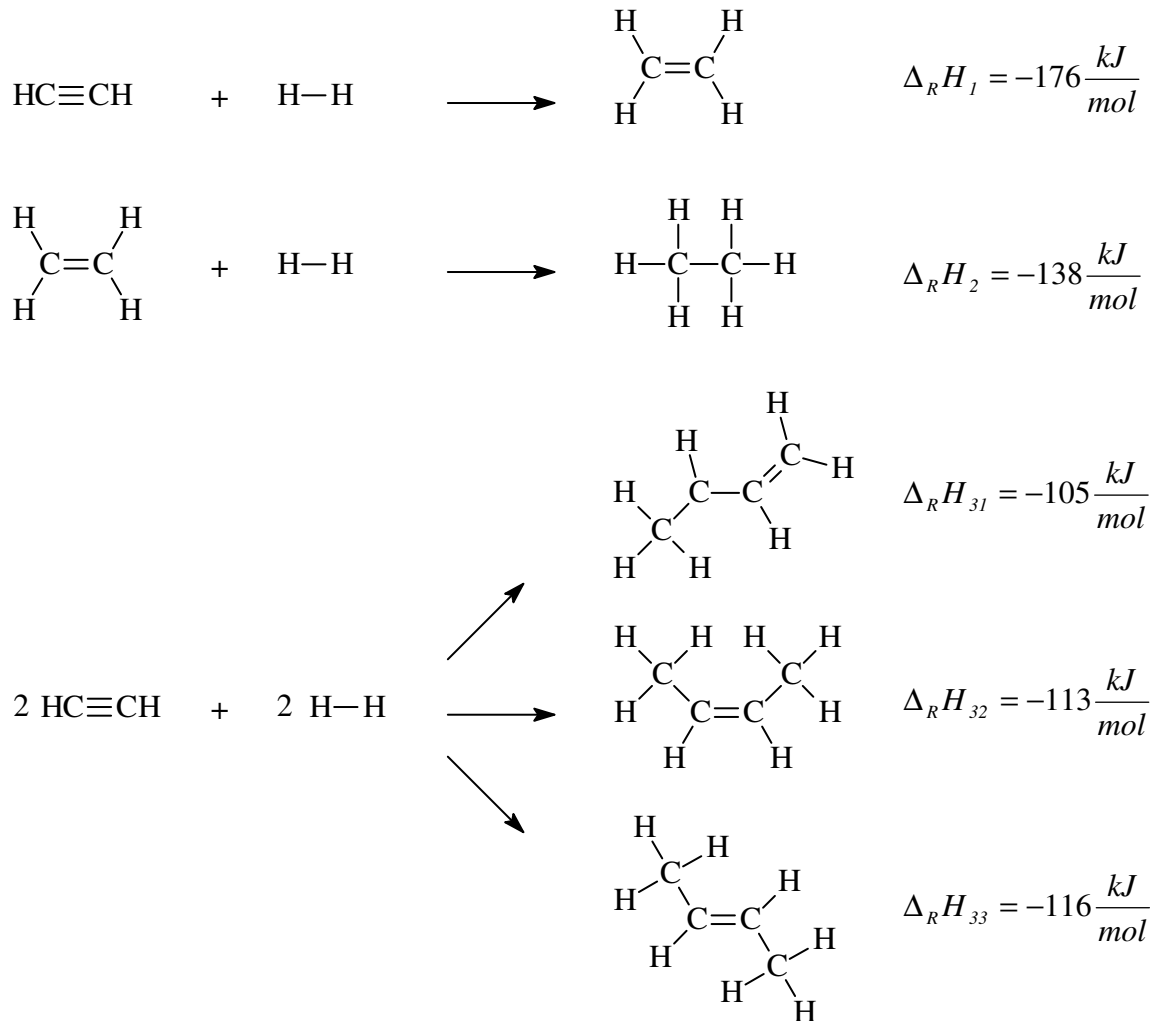


Abbildung 2-8: Bruttoreaktionsgleichungen

Die Molbilanzen der fünf Komponenten sind in Abbildung 2-9 zusammengestellt. Dabei sind R_i die Stoffänderungs- und r_j die Reaktionsgeschwindigkeiten.

$$\begin{array}{rclclcl}
 \dot{n}_A & = & \dot{n}_A^0 & + & R_A \cdot m_{Kat} & = & \dot{n}_A^0 & + & m_{Kat} \cdot (-r_1 & & -2 \cdot r_3) \\
 \dot{n}_{H_2} & = & \dot{n}_{H_2}^0 & + & R_{H_2} \cdot m_{Kat} & = & \dot{n}_{H_2}^0 & + & m_{Kat} \cdot (-r_1 & -r_2 & -2 \cdot r_3) \\
 \dot{n}_{Ey} & = & \dot{n}_{Ey}^0 & + & R_{Ey} \cdot m_{Kat} & = & \dot{n}_{Ey}^0 & + & m_{Kat} \cdot (+r_1 & -r_2 &) \\
 \dot{n}_{Ea} & = & \dot{n}_{Ea}^0 & + & R_{Ea} \cdot m_{Kat} & = & \dot{n}_{Ea}^0 & + & m_{Kat} \cdot (& +r_2 &) \\
 \dot{n}_B & = & \dot{n}_B^0 & + & R_B \cdot m_{Kat} & = & \dot{n}_B^0 & + & m_{Kat} \cdot (& & +r_3) \\
 \hline
 \sum_i^{N'} \dot{n}_i & = & \sum_i^{N'} \dot{n}_i^0 & + & \sum_i^{N'} R_i \cdot m_{Kat} & = & \sum_i^{N'} \dot{n}_i^0 & + & m_{Kat} \cdot (-r_1 & -r_2 & -3 \cdot r_3)
 \end{array}$$

Abbildung 2-9: Molbilanzen

Werden Acetylen, Ethan und Buten als Schlüsselkomponenten gewählt, so lassen sich die Molanteile der Nichtschlüsselkomponenten Ethylen und Wasserstoff aus den Molanteilen der Schlüsselkomponenten berechnen. Dabei werden die Gleichungen (2.4.4) und (2.4.5) verwendet, die sich aus Abbildung 2-9 ergeben.

$$x_{Ey} = x_{Ey}^0 + x_A^0 - x_A - x_{Ea} + x_{Ea}^0 - 2 \cdot x_B + 2 \cdot x_B^0 \quad \text{mit} \quad \dot{n}_i = x_i \cdot \dot{n} \quad (2.4.4)$$

$$x_{H_2} = x_{H_2}^0 - x_A^0 + x_A + x_{Ea}^0 - x_{Ea} \quad (2.4.5)$$

2.4.2 Sorption der Komponenten am Katalysator

Zhang et al. [11] geben an, dass die Acetylenhydrierung an Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysatoren nur durch Palladium katalysiert wird. Nach Bos [22] ist die Adsorption von Ethan am Palladium sehr schwach. Das hat zur Folge, dass bei der C₂-tail end-Selektivhydrierung an Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysatoren nur die Konkurrenzadsorption zwischen Wasserstoff, Acetylen und Ethylen am Palladium betrachtet werden muss.

Bei Christmann [23] wird erklärt, dass sich Wasserstoffatome sowohl durch dissoziative Adsorption an Pd-Atomen als auch durch Absorption in das Pd-Metallgitter anlagern können. Weiterhin belegen die Untersuchungen von Lischka und Mosch [24] die Existenz von molekular adsorbiertem Wasserstoff an Palladium. Nach Auffassung von Schmidt et al. [25] wird dieser molekular adsorbierte Wasserstoff durch die Anwesenheit von atomarem Wasserstoff an den Pd-Kristalliten stabilisiert. Bei der Absorption von Wasserstoff ins Pd-Metallgitter kommt es zur Ausbildung von Palladiumhydridphasen. Dabei unterscheiden Jewell und Davis [26] zwischen dem wasserstoffärmeren α -Palladiumhydrid und dem wasserstoffreicheren β -Palladiumhydrid. Bei hohen Pd-Dispersitäten wird kaum β -Palladiumhydrid gebildet. Weiterhin ist nach Aussage von Aduriz et al. [27] die Bildung des β -Palladiumhydrids aufgrund des geringen Wasserstoffpartialdrucks in C₂-tail end-Gemischen unwahrscheinlich. McGown et al. [28] gehen davon aus, dass die Bildung von β -Palladiumhydrid durch die geringen Metallbeladungen von C₂-tail end-Selektivhydrierkatalysatoren unbedeutend ist. Die Untersuchungen von Borodzinski et al. [29] bestätigen diese Schlussfolgerung. Demzufolge ist die Bildung der Palladiumhydride bei Metallbeladungen von weniger als 1 % vernachlässigbar.

Acetylen und Ethylen können sowohl assoziativ als auch dissoziativ an Pd-Katalysatoren adsorbiert werden. Über die möglichen adsorbierten Spezies von Acetylen und Ethylen wird bei Bond [31], Webb [32] und Sassen et al. [33] berichtet. In Abbildung 2-10 erfolgt eine Darstellung der bisher spektroskopisch nachgewiesenen an Palladium adsorbierten Ethylenspezies.

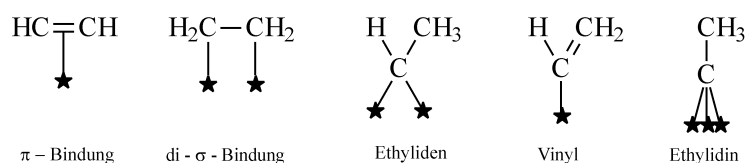


Abbildung 2-10: Adsorptionsformen von Ethylen an Palladium [84]

Bei der Adsorption von Acetylen an Palladium treten die in Abbildung 2-11 dargestellten Spezies auf. Generell wird angenommen, dass die dissoziativ gebundenen Acetylenpezies eine Voraussetzung für die Bildung von Oligomeren darstellen. Ethylidinadsorbate sind für die Totalhydrierung von Acetylen zu Ethan verantwortlich.

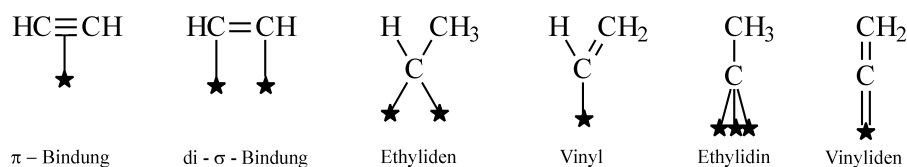


Abbildung 2-11: Adsorptionsformen von Acetylen an Palladium [84]

2.4.3 Reaktionsmechanismen

Bei Nakatsuji et al. [34] wird aus quantenchemischen Berechnungen geschlussfolgert, dass die Acetylenhydrierung viel wahrscheinlicher über einen Mechanismus nach Langmuir-Hinshelwood als nach Rideal-Eley verläuft. In einem Zweischnitt-Mechanismus wird Acetylen in ein adsorbiertes Vinylintermediat und dann zu Ethylen umgesetzt. Die selektive Hydrierung des Acetylen erfolgt dabei durch eine koplanare Ausrichtung des gebildeten Ethylens an den aktiven Zentren, wodurch die Desorption anstelle der Weiterhydrierung begünstigt ist. Der Reaktionsmechanismus für die Ethylenhydrierung ist nicht untersucht worden.

Durch Markierungen des Acetylen mit ^{14}C -Isotopen können McGown et al. [30], Margitfalvi et al. [44] und LeViness et al. [36] die Totalhydrierung von Acetylen zu Ethan an $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Pd-Schwarz bzw. $\text{Pd-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ zwar nachweisen, die Ethanbildung findet jedoch vorwiegend über die Hydrierung von Ethylen statt. Aduriz et al. [27] und Sheth et al. [45] schlussfolgern aus experimentellen Untersuchungen bzw. DFT-Rechnungen, dass die Totalhydrierung von Acetylen an silberpromotierten Pd-Katalysatoren vernachlässigbar ist. Voraussetzung für eine Totalhydrierung von Acetylen ist die stark adsorbierte Ethylidinspezies, zu deren Bildung drei benachbarte Adsorptionszentren notwendig sind. Moses et al. [46] geben an, dass der im Palladiumhydrid gebundene Wasserstoff an der Bildung und an der Hydrierung von Ethylidin

beteiligt ist. Darum hemmen hohe Metaldispersitäten bzw. niedrige Wasserstoff-Acetylen-Molverhältnisse die Bildung von Ethylidin. Eine verringerte Palladiumhydridbildung weisen Khan et al. [96] durch die Einlagerung von Silber in das Pd-Gitter nach. Die Ausbildung von Palladiumhydrid lässt sich vollständig unterbinden, wenn die intermetallische Phase Pd-Ga als Katalysator für die selektive Hydrierung von Acetylen eingesetzt wird [143, 144]. Das von Margitfalvi et al. [44] und Gucci et al. [47] vorgeschlagene Reaktionsschema ist in Abbildung 2-12 gegeben und beinhaltet folgende Schritte:

- (I) Totalhydrierung von Acetylen über oberflächengebundene Ethylidinspezies,
- (II) Oligomerisierung von Acetylen durch Ausbildung von zwei σ -Bindungen,
- (III) Hydrierung von Ethylen zu Ethan über chemisorbierte Ethylidenspezies und
- (IV) Hydrierung von Acetylen zu Ethylen über adsorbierte Vinylintermediate.

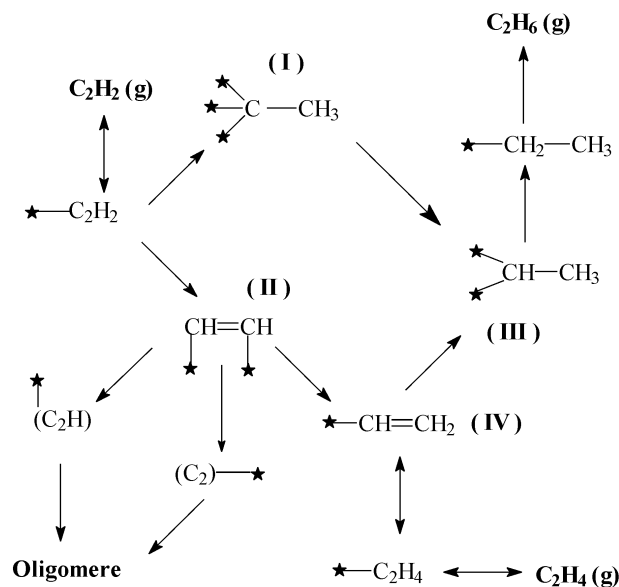


Abbildung 2-12: Reaktionsschema nach Margitfalvi et al. [44]

In den Untersuchungen von McGown et al. [28] läuft die selektive Acetylenhydrierung mit zunehmender Pd-Dispersität verstärkt ab. Daher ist diese Reaktion struktursensitiv. Außerdem ist die Hydrierung von Acetylen zu Ethylen die bevorzugte Reaktion, was auf die im Vergleich zu Ethylen um den Faktor 2000 bis 2200 höhere Adsorptionskonstante des Acetylens am Palladium zurückgeführt wird [30, 42]. Da jedoch auch im geringen Umfang Ethylen gebildet wird, schlussfolgern McGown et al. [28], dass zwei unterschiedliche, nicht genauere definierte aktive Zentren A und E existieren. Der entsprechende Reaktionsmechanismus wird von Gva und Kho [35] beschrieben und ist in Abbildung 2-13 dargestellt. Am Zentrum A

wird ausschließlich Acetylen zu Ethylen umgesetzt. Am Zentrum E findet auch bei hohen Acetylenkonzentrationen die Hydrierung von Ethylen statt.

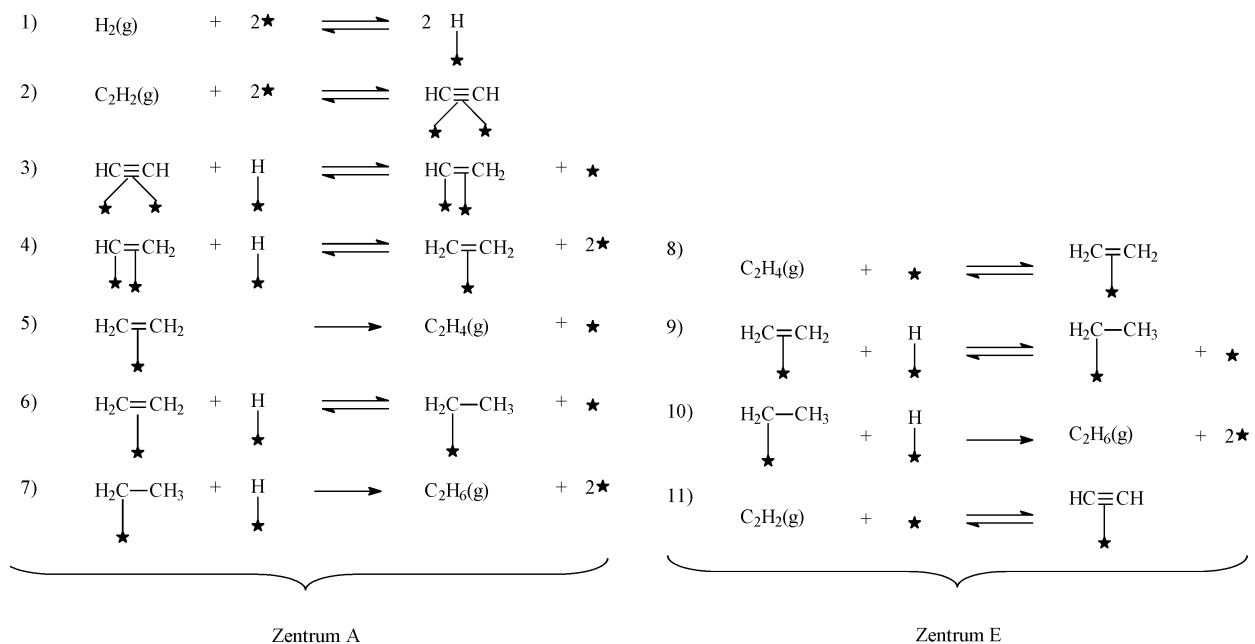


Abbildung 2-13: Reaktionsmechanismus von Gva und Kho [35]

Aufgrund der unterschiedlichen aktiven Zentren für die Acetylen- und für die Ethylenhydrierung findet gemäß Bond et al. [7] keine Konkurrenzadsorption zwischen beiden Kohlenwasserstoffen statt und die Selektivität wird vorwiegend durch die Kinetik bestimmt. Bei bestimmten Bedingungen wird die Selektivität jedoch nicht nur kinetisch, sondern zusätzlich thermodynamisch kontrolliert. Bond [31] gibt in diesem Zusammenhang an, dass die Aktivierungsenergie der selektiven Acetylenhydrierung an verschiedenen Metallkatalysatoren höher ist als die der Ethylenhydrierung und Acetylen eine höhere freie Adsorptionsenergie besitzt als Ethylen. Außerdem beweist die industrielle Praxis, dass in Acetylen-Ethylen-Gemischen die selektive Hydrierung des Acetylens zu Ethylen bevorzugt abläuft [7]. Aufgrund dieser Bevorzugung sowie durch die höhere freie Adsorptionsenergie von Acetylen wird die Selektivität zusätzlich durch die Thermodynamik kontrolliert, wenn Acetylen und Ethylen an den gleichen aktiven Zentren adsorbiert werden. Dieser Fall tritt z. B. bei niedrigen Acetylenkonzentrationen oder hohen Reaktionstemperaturen auf. Dann wird verstärkt Ethylen hydriert, was mit einem Rückgang der Selektivität zu Ethylen bzw. mit einer Zunahme der Selektivität zu Ethan verbunden ist. Bei niedrigen Acetylenkonzentrationen werden nicht mehr alle aktiven Zentren A allein durch Acetylen bedeckt. Daher existiert eine gewisse Acetyलगrenzkonzentration.

zentration, unterhalb derer auch Ethylen am aktiven Zentrum A adsorbiert und hydriert wird. Diese Acetyलगrenzkonzentration wird von Aduriz et al. [27] und McGown et al. [28] an Pd/Al₂O₃-Katalysatoren untersucht, die dafür 3000 bzw. 3500 *ppmv* angeben. Bei höheren Temperaturen haben Ethylen und Acetylen ähnliche Adsorptionskonstanten, wodurch beide Kohlenwasserstoffe am Zentrum A adsorbiert und hydriert werden [30]. Bei Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysatoren tritt dies ab ca. 100 °C auf [7]. Finden die Acetylen- und die Ethylenhydrierung an den gleichen aktiven Zentren statt und folgen Langmuir-Hinshelwood-Mechanismen (siehe Abschnitt 2.5.1), berechnet sich gemäß Bond [31] die Selektivität zu Ethylen über Gleichung (2.4.6). Diese Selektivität wird dann nicht mehr nur durch den kinetischen Faktor (k_2 / k_1) bestimmt, sondern ist zusätzlich durch das Verhältnis der Adsorptionskonstanten (K_{Ey} / K_A) und der Partialdrücke (p_{Ey} / p_A) vom thermodynamischen Faktor abhängig.

$$s_{Ey} = 1 - \frac{r_2}{r_1} = 1 - \frac{k_2 K_{Ey} p_{Ey}}{k_1 K_A p_A} \quad (2.4.6)$$

LeViness et al. [36], Sarkany et al. [37] und Weiss et al. [38] haben eine genauere Vorstellung von der Art der aktiven Zentren. Am Zentrum A findet vorwiegend die Hydrierung von Acetylen zu Ethylen, aber auch die Bildung von oligomeren und polymeren Kohlenwasserstoffen statt. Durch Ablagerung dieser Kohlenwasserstoffe auf der Katalysatoroberfläche wird eine Deaktivierung herbeigeführt, die mit einer Zunahme der Ethylenhydrierung verbunden ist. Das für eine verstärkte Hydrierung des Ethylens verantwortliche aktive Zentrum E entsteht daher erst nach Ausbildung der Kohlenwasserstoffablagerungen auf dem Katalysator. Es wird vorgeschlagen, dass das aktive Zentrum E das Trägermaterial ist, da dieses fast vollständig mit Ethylen bedeckt ist [36-38]. Der zur Hydrierung des Ethylens notwendige Wasserstoff wird zunächst am Palladium dissoziativ gebunden und aktiviert sowie anschließend durch den Spillover-Effekt über die Kohlenwasserstoffablagerungen zum Träger transportiert (siehe Abbildung 2-14). Gucci und Schay [139] nehmen an, dass dieser Wasserstoff am Träger mit Ethylen aus der Gasphase zu Ethan umgesetzt wird. Eine verstärkte Ethylenhydrierung lässt sich mit einer Promotierung des Palladiums z. B. mit Silber verhindern, weil damit die Aktivierung des Wasserstoffs am Palladium unterbunden wird. Al-Ammar und Webb [39-41] liefern einen Anhaltspunkt für den Spillover-Effekt, weil sich am Katalysatorsystem Pd/SiO₂ eine dissoziativ adsorbierte Spezies mit einer mittleren Zusammensetzung von C₂H_{1,4} nachweisen lässt. Weiss et al. [38] stellen fest, dass der Spillover-Effekt an ungeträgerten Pd-Katalysatoren nicht abläuft, was als indirekter Beweis für die Annahme des Trägers als aktives Zentrum E zu werten ist.

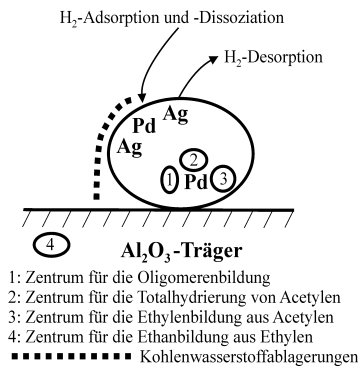


Abbildung 2-14: Rolle von Silber bei der Verdünnung der Pd-Oberfläche [125]

Im Gegensatz zur vorherigen Betrachtung glauben Borodzinski et al. [42, 43, 122] nicht, dass der Träger das aktive Zentrum für die Ethylenhydrierung ist. Die Hydrierung von Ethylen und Acetylen findet ihrer Meinung nach an drei aktiven Zentren statt, die sich auf der Pd-Oberfläche befinden. Wie in Abbildung 2-15 dargestellt ist, bilden die Zentren A und E gewisse Räume zwischen Kohlenwasserstoffablagerungen auf der Pd-Oberfläche (C_xH_y und Polymere). Aufgrund der Größe dieser Räume werden nur Wasserstoff und Acetylen an den Zentren A adsorbiert und zu Ethylen, Ethan sowie Butadien umgesetzt, weil die Zentren A für größere Moleküle sterisch nicht zugänglich sind. An den Zentren E werden Wasserstoff, Acetylen und Ethylen adsorbiert, weil diese Zentren größere Räume zwischen den Kohlenwasserstoffablagerungen bilden. Das dritte aktive Zentrum kommt durch eine Unterteilung des Zentrums A in A_1 und A_2 zustande. An A_1 findet die selektive Hydrierung von Acetylen zu Ethylen durch die Konkurrenzadsorption von Acetylen und Wasserstoff statt. Die Zentren A_2 sind kleiner als die Zentren A_1 , wodurch nur Acetylen an A_2 adsorbiert wird. Deswegen findet die Hydrierung von Acetylen an den Zentren A_2 aufgrund des Spillover-Effektes statt, da Wasserstoff aufgrund der geringeren Größe nicht zusätzlich an A_2 adsorbiert werden kann.

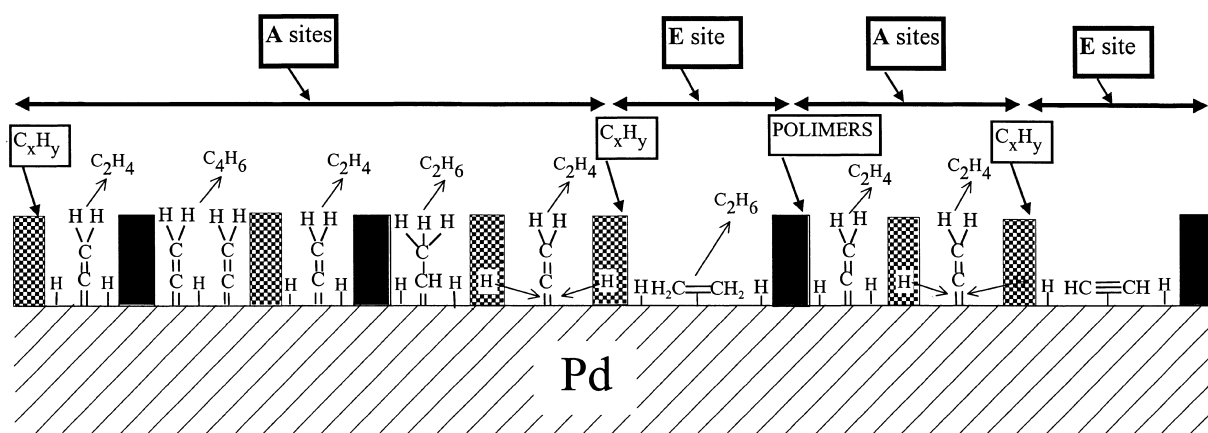


Abbildung 2-15: Reaktionsmechanismus nach Borodzinski und Cybulski [42]

2.4.4 Kohlenwasserstoffablagerungen auf dem Katalysator

Bei der selektiven Acetylenhydrierung fallen neben Ethan weitere Nebenprodukte in Form von oligomeren und polymeren Kohlenwasserstoffen an. Diese Kohlenwasserstoffe sind aus gasförmigen, flüssigen und festen Anteilen zusammengesetzt. Der flüssige Anteil wird auch als „Grünöl“ bezeichnet, welches als Vorstufe zur Ausbildung von festem „Koks“ gilt. Als erste Verbindung wird immer Butadien gebildet, welches danach entweder zu Buten hydriert und desorbiert oder zu „Grünöl“ bzw. „Koks“ polymerisiert wird [123].

Margitfalvi et al. [44] berichten, dass 5 bis 20 % des Acetylens zu oligomeren und polymeren Kohlenwasserstoffverbindungen reagieren. Bei Sarkany et al. [37] sind es sogar 25-35 %. Davon werden 2 % zu flüssigen und festen Ablagerungen auf dem Katalysator sowie 98 % zu gasförmigen C₄- und C₆-Kohlenwasserstoffen umgesetzt. Der gasförmige Anteil der Kohlenwasserstoffe besteht zu 90 % aus Butenen. Die Menge der flüssigen und festen Ablagerungen auf dem Katalysator innerhalb eines Testzeitraumes bis zu 230 h beträgt zwischen 0,04 und 0,3 mg · g_{Kat}⁻¹ · h⁻¹. Yajun et al. [48] geben an, dass besonders die schweren Polymere mit einer Zusammensetzung von C_yH_{1,9,y} mit y = 14...17 sowie einem Olefin-Paraffin-Verhältnis von 0,1 bis 0,4 den Katalysator deaktivieren. Die leichten Polymere tragen hingegen kaum zur Deaktivierung bei und bestehen aus C₄- und C₆-Kohlenwasserstoffen, wobei sich mehr Olefine als Diolefine und Paraffine nachweisen lassen. Die Bildung der Polymere ist in erster Linie vom Wasserstoff-Acetylen-Molverhältnis abhängig, während die Temperatur eine untergeordnete Rolle besitzt. Liegen höhere Wasserstoff-Acetylen-Molverhältnisse vor, werden weniger Polymere gebildet.

Asplund [49] beschreibt, dass die Poren des Katalysators durch die Ablagerung von oligomeren und polymeren Verbindungen verstopfen. Dadurch bilden sich erhebliche Stofftransportwiderstände im Katalysatorkorn aus, die zu einem Aktivitäts- und Selektivitätsverlust sowie zur Deaktivierung des Katalysators führen. Als mögliche Erklärung für die Ausbildung dieser Koksschicht wird angegeben, dass der Träger das Kettenwachstum der abgelagerten Kohlenwasserstoffe katalysiert. Bei Larsson [50] wird für die abgelagerten Kohlenwasserstoffe ein H/C-Molverhältnis von 1,5 bestimmt. Weiterhin tritt eine irreversible Deaktivierung des Katalysators nur auf, wenn die Koksschicht Graphit-Strukturen aufweist. Koksablagerungen haben allerdings auch einen positiven Effekt, denn in den Untersuchungen von Webb [51] stellt sich erst nach Ausbildung der Kohlenwasserstoffschicht ein stationärer Zustand der selektiven Acetylenhydrierung ein. Teschner et al. [141, 142] untersuchen diesen Effekt bei der selektiven Hydrierung von Propin an einer Pd-Folie mittels in-situ XPS-Messungen. Innerhalb von 22 Minuten erhöht sich die Propenselektivität von 37 auf 95 %, während gleichzeitig der An-

teil des XPS-Signals für Pd-C von 33 auf 62 % ansteigt. Die Autoren schlussfolgern, dass die Ablagerung des Kohlenstoffs am Palladium in zwei Phasen stattfindet. In der ersten, schnellen Phase wird das Alkin zunächst an der hochaktiven Palladiumoberfläche chemisorbiert und dort in Kohlenstoff- und Wasserstoffatome gespalten. Dabei besetzt der abgespaltene Kohlenstoff gemäß Abbildung 2-16 die Zwischenplätze an der Oberfläche des oktahedrischen Pd-Gitters und wird deshalb als Subsurface-Kohlenstoff bezeichnet. Als Folge dieser Besetzung verringert sich die Bildung von Subsurface-Wasserstoff und der Palladiumhydridspezies, welche für die Totalhydrierung von Alkinen verantwortlich sind. Ein langsamer Aufbau weiterer Pd-C-Spezies bzw. ein langsames Anwachsen der Kohlenstoffschicht findet in der zweiten Phase statt, in der sich ein stationärer Zustand der selektiven Propinhydrierung eingestellt hat.

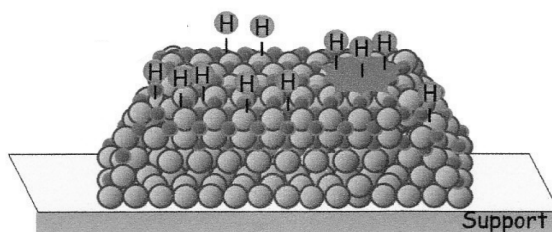


Abbildung 2-16: Subsurface-Kohlenstoff [141]
(hellgrau: Palladium, dunkelgrau: Kohlenstoff)

Die Untersuchungen von Wilde [145] zeigen, dass die langsam anwachsenden Kohlenstoffschichten die Diffusion von Wasserstoff ins Volumen der Pd-Partikel verbessern. Dieser Wasserstoff wird nur schwach absorbiert und erhöht die Hydrieraktivität von olefinischen Doppelbindungen, wodurch verstärkt Ethylen zu Ethan reagiert. Laut den DFT-Rechnungen von Studt [146] schwächt der Subsurface-Kohlenstoff die Adsorption von Methylgruppen am Palladium. Daraus wird geschlussfolgert, dass auch Acetylen und Ethylen schwächer adsorbiert werden. Demzufolge nimmt der Acetylenumsatz ab und die Ethylenselektivität steigt an.

2.5 Kinetik

2.5.1 Modellierung von chemischen Kinetiken

Die Modellierung von chemischen Kinetiken ist immer mit der Bilanzierung des eingesetzten Reaktors verbunden. Dabei müssen folgende Bilanzen berücksichtigt werden:

- die Stoffbilanz,
- die Energiebilanz und
- die Impulsbilanz.

Bei stationären Bedingungen können zeitunabhängige Bilanzgleichungen verwendet werden. Die Impulsbilanz ist bei einem konstanten Reaktordruck vernachlässigbar. Die Energiebilanz muss nicht gelöst werden, wenn isotherme Verhältnisse vorliegen oder das Temperaturprofil im Reaktor messbar ist. Die Kinetik der Reaktion lässt sich dann durch Lösen der Stoffbilanz modellieren. Die ortsabhängige Stoffbilanz für einen katalytischen Rohrreaktor ist in Gleichung (2.5.1) gegeben. Der Laufindex z stellt das Verhältnis aus der Ortskoordinate x und der Länge der Katalysatorschüttung L dar und nimmt Zahlenwerte zwischen 0 und 1 an.

$$R_i = \frac{1}{m_{Kat}} \cdot \frac{d\dot{n}_i}{dz} \quad \text{mit} \quad z = \frac{x}{L} \quad (2.5.1)$$

Beim Ersetzen der Moldurchsätze mit den Molanteilen x_i und anschließend mit der in Gleichung (2.8.7) gegebenen Definition des Umsatzes X_i ergibt sich:

$$R_i = \frac{d\dot{n}_i}{dm_{Kat}} = \dot{n} \cdot \frac{dx_i}{dm_{Kat}} = \dot{n}_i^0 \cdot \frac{dX_i}{dm_{Kat}} \quad (2.5.2)$$

Bei der kinetischen Modellierung werden Stoffänderungsgeschwindigkeit R_i und Stoffbilanz gleichgesetzt. Die Stoffänderungsgeschwindigkeit ist gemäß Gleichung (2.5.3) die Summe aus den Reaktionsgeschwindigkeiten r_j , mit denen der Stoff reagiert oder gebildet wird.

$$R_i \equiv \sum_{j=1}^{M'} \nu_{i,j} \cdot r_j \quad (2.5.3)$$

Für die Reaktionsgeschwindigkeit r_j in Gleichung (2.5.3) wird der kinetische Geschwindigkeitsansatz eingesetzt. Bei der Aufstellung von kinetischen Ansätzen für heterogene Reaktionen ist zunächst zu unterscheiden, ob nur ein oder mehrere geschwindigkeitsbestimmende Schritte vorliegen. Sind mehrere Schritte geschwindigkeitsbestimmend, liegen kinetische Ansätze vom Typ Mars-van Krevelen [147] vor. In kinetischen Modellen nach Hougen-Watson wird nur ein geschwindigkeitsbestimmender Schritt zugelassen, der sowohl die Reaktion als auch die Adsorption der Edukte bzw. die Desorption der Produkte sein kann. Die allgemeine Form solcher Ansätze ist in Gleichung (2.5.4) dargestellt. Eine Sammlung dieser Modellansätze ist bei Yang und Hougen [148] zu finden.

$$r = \frac{(\text{kinetischer Therm}) \cdot (\text{Triebkraft})}{(\text{Adsorptionstherm})^\gamma} \quad (2.5.4)$$

Spezialfälle von Hougen-Watson-Ansätzen sind Ansätze vom Typ Langmuir-Hinshelwood und Rideal-Eley, weil sowohl bei Langmuir-Hinshelwood- als auch bei Rideal-Eley-Ansätzen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Reaktion der Edukte ist [69]. Reagieren die Edukte im adsorbierten Zustand, ist der kinetische Ansatz vom Typ Langmuir-Hinshelwood. Wird hingegen ein adsorbiertes Edukt mit einem anderen Edukt aus der Gasphase umgesetzt, liegt ein Rideal-Eley-Ansatz vor. Aus Gleichung (2.5.5) lassen sich alle Geschwindigkeitsansätze nach Langmuir-Hinshelwood und Rideal-Eley ableiten. Bei schnellen Adsorptions- und Desorptionsvorgängen können die entsprechenden Terme in Gleichung (2.5.5) vernachlässigt werden, wodurch ein Potenzproduktansatz entsteht.

$$r_j = \frac{k_j \cdot \prod_i^{N'} p_i^{n_{i,j}}}{\prod_i^{N'} \left(1 + \sum_i^{N'} K_{i,j} \cdot p_i \right)^\gamma} \quad \text{mit} \quad p_i = x_i \cdot P \quad (2.5.5)$$

Ausgewählte kinetische Modelle für die Umsetzung von zwei Edukten zu einem Produkt sind in Tabelle 2-4 angegeben. Dabei soll die Oberflächenreaktion immer irreversibel verlaufen, d. h. die gebildeten Produkte zerfallen nicht wieder.

Tabelle 2-4: Auswahl kinetischer Ansätze für zwei Edukte (Index 1 und 2) und ein Produkt (Index 3)

Ansatz	Modellgleichung	Beschreibung
Mars-van Krevelen	$r = \frac{k p_1 p_2}{1 + K_1 p_1 + K_2 p_2 + K_3 p_3 + K p_1 p_3}$	Alle Teilschritte sind geschwindigkeitsbestimmend.
Hougen-Watson	$r = \frac{k p_1}{1 + K_1 p_1 + K_2 \frac{p_3}{p_2} + K_3 p_3}$	Beide Edukte adsorbieren an zwei gleichen aktiven Zentren. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Adsorption von Edukt 1.
Langmuir-Hinshelwood	$r = \frac{k p_1 p_2}{(1 + K_1 p_1 + K_2 p_2 + K_3 p_3)^2}$ $r = \frac{k p_1 p_2}{(1 + K_1 p_1 + K_3 p_3) \cdot (1 + K_2 p_2)}$	Beide Edukte adsorbieren an zwei gleichen Aktivzentren. Die Edukte adsorbieren an zwei unterschiedlichen aktiven Zentren.
Rideal-Eley	$r = \frac{k p_1 p_2}{1 + K_1 p_1 + K_3 p_3}$	Edukt 1 adsorbiert am Aktivzentrum und reagiert mit Edukt 2 aus der Gasphase.
Potenzprodukt	$r = k p_1^{n_1} p_2^{n_2} p_3^{n_3}$	Die Reaktionsordnungen n_i stehen für die in den Elementarreaktionen beanspruchten Aktivzentren.

Isotherme Verhältnisse lassen sich in katalytischen Rohrreaktoren selten einstellen, wobei die Temperatur einen deutlichen Einfluss auf die Geschwindigkeits- und die Adsorptionsgleichgewichtskonstanten besitzt. Daher muss bei kinetischen Modellierungen das Temperaturprofil in der Katalysatorschüttung einbezogen werden. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_j folgt i. d. R. dem Arrhenius-Ansatz, der in Gleichung (2.5.6) gegeben ist. Der Einfluss der Temperatur auf die Adsorptionsgleichgewichtskonstante $K_{i,j}$ wird meist durch die Beziehung von van't Hoff in Gleichung (2.5.7) berücksichtigt.

$$k_j = k_{j\infty} \cdot \exp\left(-\frac{E_j}{R \cdot T}\right) \quad \text{mit} \quad E_j > 0 \quad (2.5.6)$$

$$K_{i,j} = K_{i,j\infty} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{Ads}} H_{i,j}}{R \cdot T}\right) \quad \text{mit} \quad \Delta_{\text{Ads}} H_{i,j} < 0 \quad (2.5.7)$$

Wird die Katalysatorschüttung in mehrere Schichten aufgeteilt, ergeben sich in einem Rohrreaktor die in Abbildung 2-17 dargestellten Verläufe der Temperatur und des Molanteils eines Reaktanten x_i .

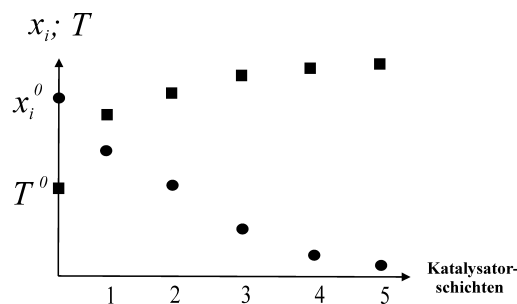


Abbildung 2-17: Molanteile und Temperaturen im Rohrreaktor

2.5.2 Bewertung von kinetischen Modellen und Parametern

Die ermittelten kinetischen Modellansätze können statistisch und thermodynamisch bewertet werden. Bei der statistischen Bewertung der kinetischen Modelle wird i. A. die Fehlerquadratsumme FQS verwendet, die über Gleichung (2.5.8) mit einem Wichtungsfaktor Z sowie den gemessenen und berechneten Molanteilen x_i^{gem} bzw. x_i^{ber} ermittelt wird. Außerdem lassen sich Standardabweichungen und Korrelationskoeffizienten berechnen sowie Residual-Analysen und Paritätsdiagramme erstellen, was im Kapitel 4.2.2 näher erläutert wird.

$$FQS = \sum Z \cdot \left(\frac{x_i^{\text{gem}} - x_i^{\text{ber}}}{x_i^{\text{gem}}} \right)^2 \quad (2.5.8)$$

Bei der thermodynamischen Bewertung erfolgt zunächst eine Überprüfung der Aktivierungsenergien und der Adsorptionsenthalpien hinsichtlich ihrer Vorzeichen. Diese kinetischen Konstanten haben nur dann eine physikalisch-chemische Bedeutung, wenn die in den Gleichungen (2.5.6) und (2.5.7) angegebenen Vorzeichenregeln erfüllt sind. Außerdem lassen sich die Adsorptionsgleichgewichtskonstanten $K_{i,j}$ mit den von Boudart et al. [52] aufgestellten vier Kriterien auf thermodynamische Konsistenz überprüfen (siehe Tabelle 2-5).

Tabelle 2-5: Kriterien nach Boudart et al. [52]

1)	$\Delta_{Ads} S_{i,j}^0 = S_{Ads,i,j}^0 - S_{G,i}^0 < 0$	mit	$\exp\left(\frac{\Delta_{Ads} S_{i,j}^0}{R}\right) = K_{i,j\infty}$
2)	$ \Delta_{Ads} S_{i,j}^0 < S_{G,i}^0$		
3)	$ \Delta_{Ads} S_{i,j}^0 \geq -R \cdot \ln \frac{\bar{v}_i}{\bar{v}_{kr,i}} \approx 41,8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$		
4)	$\Delta_{Ads} S_{i,j}^0 < -51 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} + 0,0014 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \Delta_{Ads} H_{i,j}$		

Das erste Kriterium besagt, dass sich die Entropie eines Moleküls beim Übergang aus der fluiden Phase in den adsorbierten Zustand verringern muss. Durch das zweite Kriterium wird sichergestellt, dass das adsorbierende Molekül nicht mehr Entropie verlieren kann, als es besitzt. Diese beiden Kriterien lassen sich aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik in Gleichung (2.5.9) ableiten. Bei der Adsorption eines Moleküls (Adsorptiv) an eine Oberfläche (Adsorbens) wird ein thermodynamisch stabileres Adsorbat gebildet. Dabei stehen Adsorptiv und Adsorbens mit dem Adsorbat im Gleichgewicht. Das Adsorptiv gibt durch den Verlust an Freiheitsgraden kinetische Energie und zusätzlich Adsorptionsenergie in Form von Wärme ab (Adsorptionswärme). Die Adsorptionswärme $\Delta_{Ads} H_{i,j}$ ist nach der thermodynamischen Vorzeichenregel negativ, wodurch gemäß Gleichung (2.5.9) ein Entropieverlust auftritt. Das erste und das zweite Kriterium von Boudart et al. [52] lassen sich unmittelbar aus Gleichung (2.5.9) herleiten und sind in den Gleichungen (2.5.10) und (2.5.11) angegebenen.

$$\Delta_{Ads} S_{i,j}^0 = \frac{\Delta_{Ads} H_{i,j}}{T} < 0 \quad \text{weil} \quad \Delta_{Ads} H_{i,j} < 0 \quad (2.5.9)$$

$$\Delta_{Ads} S_{i,j}^0 = S_{Ads,i,j}^0 - S_{G,i}^0 < 0 \quad (2.5.10)$$

$$|\Delta_{Ads} S_{i,j}^0| < S_{G,i}^0 \quad \text{weil} \quad 0 < S_{Ads,i,j}^0 < S_{G,i}^0 \quad (2.5.11)$$

Kriterium 3 leitet sich aus der Potentialtheorie der Adsorption ab. Die Adsorption des Gases wird als Kondensation in eine Flüssigkeit betrachtet. Das Volumen dieser Flüssigkeit kann bei einem Bedeckungsgrad der Oberfläche von 50 % durch die Regel von Cailletet und Mathias mit dem Molvolumen im kritischen Punkt $\bar{v}_{kr,i}$ gleichgesetzt werden [53]. Dies ist zulässig, weil im kritischen Punkt ein Gleichgewicht zwischen reinem Gas und reiner Flüssigkeit vorliegt. Demzufolge betragen die Konzentrationen des Gases und der Flüssigkeit im kritischen Punkt jeweils 50 Mol-%. In Kriterium Nr. 4 wird der empirische Zusammenhang zwischen der Änderung der Adsorptionsentropie und -enthalpie wiedergegeben. Ein Molekül mit starker adsorptiver Bindung besitzt eine höhere Adsorptionsenthalpie sowie eine geringere Beweglichkeit an der Oberfläche eines Adsorbens als ein schwach gebundenes Molekül. Dementsprechend ist der Entropieverlust von Molekülen mit starker adsorptiver Bindung höher als bei schwach gebundenen Molekülen.

2.5.3 Kinetik der Acetylenhydrierung

Es existiert eine Vielzahl von Veröffentlichungen, in denen kinetische Untersuchungen und Modellierungen der selektiven Acetylenhydrierung beschrieben werden. Einige Beispiele sind in Tabelle 2-6 dargestellt. Basierend auf den postulierten Reaktionsmechanismen werden unterschiedliche kinetische Modelle an die jeweiligen Messdaten angepasst. Eine Gemeinsamkeit besitzen jedoch alle kinetischen Modelle – der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist immer die Oberflächenreaktion, d. h. die Anlagerung des Wasserstoffs an die Kohlenwasserstoffe. Somit treten nur kinetische Ansätze nach Langmuir-Hinshelwood und Rideal-Eley bzw. Potenzproduktansätze auf (siehe Kapitel 2.5.1). Für eine Nachrechnung eignen sich nur die kinetischen Modelle von Schbib et al. [55], Men'shchikov et al. [54], Gva und Kho [35] sowie Godinez et al. [61]. Die übrigen Modelle aus Tabelle 2-6 werden aus folgenden Gründen vernachlässigt:

- Die Modelle von Bos [22], Borodzinski und Cybulski [42], Mostoufi et al. [56], Turek [57] sowie Zhvanetskii und Berenblyum [58] basieren auf Modellkombinationen aus anderen Veröffentlichungen.
- Bei Aduriz et al. [27], Moses et al. [46] und Duisenbanev et al. [59] werden keine kinetischen Parameter angegeben.
- Der technisch übliche Temperaturbereich wird von Vincent und Gonzales [161] nicht eingehalten.
- Huang et al. [60] modellieren nur die Umsetzung von Acetylen zu Ethylen und nicht die Kinetik der Ethylenhydrierung.

Tabelle 2-6: Veröffentlichungen über kinetische Modellierungen der selektiven Acetylenhydrierung (LH – Langmuir-Hinshelwood-Ansatz, RE – Rideal-Eley-Ansatz, PP – Potenzproduktansatz)

Referenz	CO [ppmv]	Katalysator		Temperatur [K]	Druck [bar]	kinetischer Ansatz	Parameter/ Standard- abweichungen
		Ma.-% Pd	Promotor				
[22]	0-60	0,02-0,08	–	300-330	3-21	LH	Ja/Nein
[27]	0	0,058-0,09	–	273-313	1,5	PP	Nein/Nein
[35]	0	0,040	–	303-343	1	RE, LH	Nein/Nein
[42]	0	0,038	–	343	1	LH	Ja/Ja
[46]	0	0,04	–	293	1	PP	Nein/Nein
[54]	120-160	0,005	–	353-433	20	LH	Ja/Nein
[55]	150-5000	0,040	–	288-393	1-35	LH	Ja/Nein
[56]	0	–	–	303-343	1	LH	Ja/Nein
[57]	0-10000	0,035	–	323-403	1	LH, RE, PP	Ja/Ja
[58]	0-2800	0,03	–	311-373	1	LH	Ja/Nein
[59]	0	0,2	–	303-323	1	LH	Nein/Nein
[60]	0	1,36	Ag, Ni	298	1	LH	Ja/Ja
[61]	0	0,018; 0,05	–	313-363	–	PP	Ja/Ja
[161]	0	0,2-0,35	–	373-498	11	LH	Ja/Ja

Schbib et al. [55] wählen Versuchsbedingungen, die am ehesten mit dem Parameterbereich des technischen Reaktors vergleichbar sind. Außerdem wird der Einfluss von CO auf den Reaktionsverlauf untersucht und im kinetischen Modell berücksichtigt. Die beste Anpassung an die Messdaten erreichen Schbib et al. mit dem in Abbildung 2-18 angegebenen kinetischen Ansatz nach Langmuir-Hinshelwood unter Beteiligung von drei aktiven Zentren.

$$R_A = - \frac{k_1 c_A c_{H_2}}{\left(1 + \sqrt{K_{H_2} c_{H_2}} + K_A c_A + K_{E_y} c_{E_y} + K_{E_a} c_{E_a} + K_{CO} c_{CO}\right)^3}$$

$$R_{E_y} = - \frac{k_2 c_{E_y} c_H}{\left(1 + \sqrt{K_{H_2} c_{H_2}} + K_A c_A + K_{E_y} c_{E_y} + K_{E_a} c_{E_a} + K_{CO} c_{CO}\right)^3}$$

$$[c_i] = \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}$$

$$[K_i] = \frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}$$

$$[k_j] = \frac{\text{m}^6}{\text{s} \cdot \text{kg}_{\text{Kat}} \cdot \text{kmol}^2}$$

Abbildung 2-18: Kinetisches Modell von Schbib et al. [55]

Auf einem Reaktionsmechanismus nach Langmuir-Hinshelwood basiert auch das Modell von Men'shchikov et al. [54]. Dieses Modell ist Abbildung 2-19 aufgeführt und beruht auf folgenden Annahmen:

- Acetylen und Ethylen werden an den gleichen aktiven Zentren adsorbiert.
- Wasserstoff wird an einem anderen aktiven Zentrum gebunden.

$$R_A = -\frac{k_1 K_A K_{H_2} p_A p_{H_2}}{(1 + K_A p_A + K_{E_y} p_{E_y}) \cdot (1 + K_{H_2} p_{H_2})} \quad [k_j] = \frac{cm^3}{min \cdot cm^3_{Kat}}$$

$$R_{E_y} = -\frac{k_2 K_{E_y} K_{H_2} p_{E_y} p_{H_2}}{(1 + K_A p_A + K_{E_y} p_{E_y}) \cdot (1 + K_{H_2} p_{H_2})} \quad [K_i] = \frac{1}{bar}$$

Abbildung 2-19: Kinetisches Modell von Men'shchikov et al. [54]

Das kinetische Modell von Gva und Kho [35] liegt, wie auch das kinetische Modell zuvor, einem Zweizentren-Mechanismus zugrunde. In Abbildung 2-20 erfolgt die Darstellung dieses Modells. Dabei entsprechen die Indizes 1 bis 11 den Elementarschritten des Reaktionsmechanismus in Abbildung 2-13. Bei der Herleitung dieses kinetischen Modells gelten folgende Annahmen:

- Es findet eine Konkurrenzadsorption von Ethylen und Acetylen am Zentrum E statt.
- Acetylen reagiert am Zentrum A mit einem Wasserstoffmolekül aus der Gasphase, was einem Mechanismus nach Rideal-Eley entspricht.
- Die Hydrierung von Ethylen erfolgt am Zentrum E mit dissoziativ adsorbiertem Wasserstoff (Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus).

$$R_A = -r_4 = -k_4 \frac{K_1 K_2 K_3 p_A p_{H_2}}{1 + K_2 p_A + K_5 p_{E_y}}$$

$$R_{H_2} = -r_4 - r_7 - r_{10} = -k_4 \frac{K_1 K_2 K_3 p_A p_{H_2}}{1 + K_2 p_A + K_5 p_{E_y}} - k_7 \frac{K_1 K_5 K_6 p_{H_2} p_{E_y}}{1 + K_2 p_A + K_5 p_{E_y}} - k_{10} \frac{K_1 K_8 K_9 p_{H_2} p_{E_y}}{(1 + K_8 p_{H_2} + K_{11} p_A)^3}$$

$$R_{E_a} = r_7 + r_{10} = k_7 \frac{K_1 K_5 K_6 p_{H_2} p_{E_y}}{1 + K_2 p_A + K_5 p_{E_y}} + k_{10} \frac{K_1 K_8 K_9 p_{H_2} p_{E_y}}{(1 + K_8 p_{H_2} + K_{11} p_A)^3}$$

$$[k_i] = \frac{mol}{s \cdot g_{Kat}} \quad [p_i] = kPa \quad [K_i] = \frac{1}{kPa} \quad [K_1] = \emptyset$$

Abbildung 2-20: Kinetisches Modell von Gva und Kho [35]

Von Godinez et al. [61] wird ein Potenzproduktansatz für die Modellierung der Kinetik verwendet. Solche Ansätze beruhen auf der Annahme, dass die Reaktionen in quasihomogener Phase stattfinden. Das Modell ist in Abbildung 2-21 gegeben.

$$R_A = -k_1 p_A^{n_{A,1}} p_{H_2}^{n_{H_2,1}}$$

$$R_{Ea} = k_2 p_{Ey}^{n_{Ey,2}} p_{H_2}^{n_{H_2,2}}$$

$$[k_j] = \frac{mol}{Pa^{\sum_i n_{i,j}} \cdot s \cdot kg_{Kat}} \quad [p_i] = Pa$$

Abbildung 2-21: Kinetisches Modell von Godinez et al. [61]

Die kinetischen Parameter sind für drei der vier Literaturmodelle in Tabelle 2-7 zusammengestellt, da Gva und Kho [35] keine kinetischen Parameter angeben. Die Standardabweichung der kinetischen Parameter in Tabelle 2-7 werden nicht mitgeteilt, sind aber in anderen kinetischen Studien enthalten [42, 60, 161].

Tabelle 2-7: Parameter ausgewählter Modelle aus der Literatur (* Einheit siehe kinetisches Modell)

Kinetischer Parameter	Schbib et al. [55]	Men'shchikov et al. [54]	Godinez et al. [61]
$E_1 [kJ \cdot mol^{-1}]$	190	14	53
$E_2 [kJ \cdot mol^{-1}]$	179	16	82
$k_{I\infty} [^*]$	$3,2 \cdot 10^{13}$	$7 \cdot 10^9$	54,73
$k_{2\infty} [^*]$	$3,6 \cdot 10^{11}$	$5 \cdot 10^{11}$	0,46
$\Delta_{Ads} H_A [kJ \cdot mol^{-1}]$	0,004	3	-
$\Delta_{Ads} H_{Ey} [kJ \cdot mol^{-1}]$	0,02	3,6	-
$\Delta_{Ads} H_{H_2} [kJ \cdot mol^{-1}]$	89	3,7	-
$\Delta_{Ads} H_{CO} [kJ \cdot mol^{-1}]$	42	-	-
$\Delta_{Ads} H_{Ea} [kJ \cdot mol^{-1}]$	0,004	-	-
$K_{A\infty}$	$1,1 \cdot 10^{-7} m^3 \cdot kmol^{-1}$	$20 bar^{-1}$	-
$K_{Ey\infty}$	$1,3 m^3 \cdot kmol^{-1}$	$5,4 \cdot 10^{-4} bar^{-1}$	-
$K_{H_2\infty}$	$5,9 \cdot 10^8 m^3 \cdot kmol^{-1}$	$1,3 \cdot 10^{-4} bar^{-1}$	-
$K_{CO\infty}$	$8,1 \cdot 10^5 m^3 \cdot kmol^{-1}$	-	-
$K_{Ea\infty}$	$1 m^3 \cdot kmol^{-1}$	-	-
$n_{A,1} [-]$	-	-	0
$n_{Ey,2} [-]$	-	-	0
$n_{H_2,1} [-]$	-	-	1
$n_{H_2,2} [-]$	-	-	3

2.6 Stofftransport

Es liegt ein heterogenes Reaktionssystem vor, das aus einer Gasphase und einem festen Schalenkatalysator besteht. Daher muss neben der chemischen Reaktion auch der Stofftransport des Gases über die Phasengrenzschicht betrachtet werden. Die Diffusion des Gases von der Kernströmung durch die Grenzschicht zum Eingang in die Poren des Katalysators wird als äußerer Stofftransport oder als Filmdiffusion bezeichnet. Der Transport des Gases innerhalb der katalytisch wirksamen Porenlänge des Katalysators wird innerer Stofftransport oder Porendiffusion genannt. Ist der Stofftransport langsamer als die Reaktion, ist die Kinetik vom Stofftransport limitiert. Beim Zusammenspiel von Stofftransport und Reaktion ergeben sich die folgenden drei Regimes, für die in Abbildung 2-22 eine Darstellung der Konzentration eines Reaktanten in Abhängigkeit der Ortskoordinate x erfolgt:

- das Filmdiffusionsregime (schnellere Reaktion als Diffusion durch die Grenzschicht),
- das Porendiffusionsregime (schnellere Reaktion als Diffusion durch die Poren) und
- das kinetische Regime (langsamere Reaktion als Diffusion).

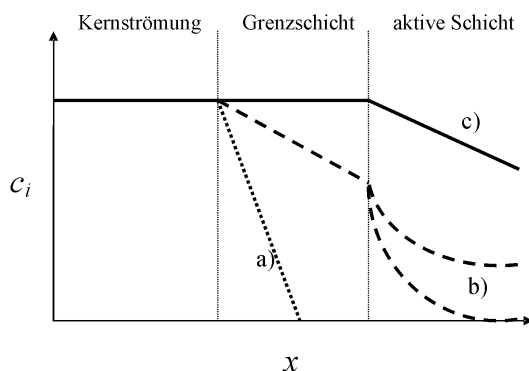


Abbildung 2-22: Konzentrations-Orts-Verläufe [140]

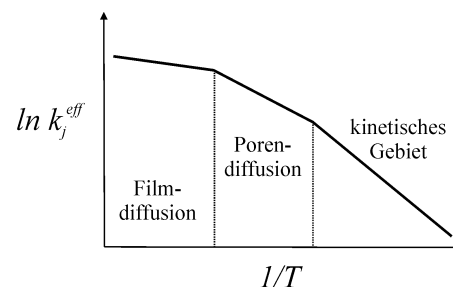


Abbildung 2-23: Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante [140]

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ist in den verschiedenen Regimes unterschiedlich stark ausgeprägt (siehe Abbildung 2-23). Dadurch fallen die Aktivierungsenergien und Reaktionsordnungen unterschiedlich hoch aus. Die realen Aktivierungsenergien und Reaktionsordnungen lassen sich nur im kinetischen Regime ermitteln, während in den diffusionskontrollierten Regimes nur scheinbare Werte bestimmt werden können. Die theoretisch ableitbaren Zusammenhänge zwischen den scheinbaren und den realen Werten sind in den Gleichungen (2.6.1) und (2.6.2) gegeben [86].

$$E_j^{schein} = \frac{E_j^{real}}{2} \quad (2.6.1)$$

$$n_{i,j}^{schein} = \frac{n_{i,j}^{real} + 1}{2} \quad (2.6.2)$$

Bei experimentellen Untersuchungen der chemischen Kinetik sollte immer das kinetische Gebiet vorliegen. Dies lässt sich durch die Wahl günstiger Versuchsbedingungen realisieren, was bei heterogenen Reaktionen jedoch nicht immer möglich ist. Daher sollte bei kinetischen Untersuchungen von heterogenen Reaktionen ebenso der Einfluss des Stofftransports auf die Kinetik betrachtet werden. Analog zu Arnold [62] und Wuchter [63] erfolgt für die C₂-tail end-Selektivhydrierung in Abbildung 2-24 eine Darstellung der Konzentrationsgradienten am Schalenkatalysator über der Ortskoordinate x .

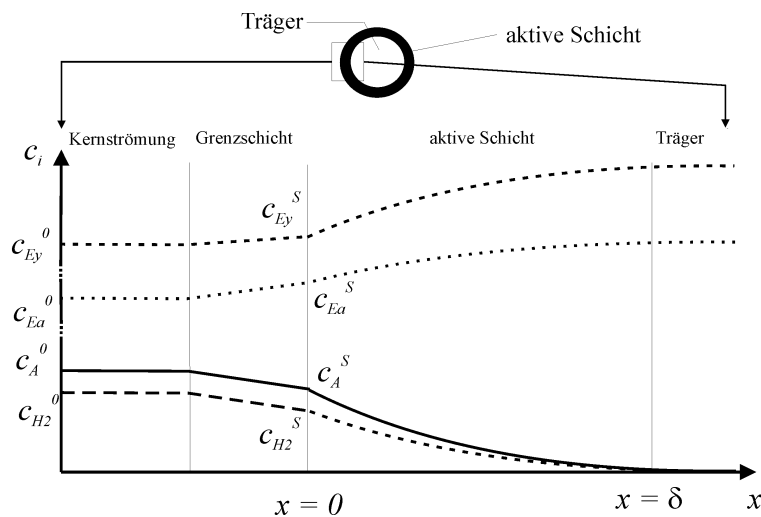


Abbildung 2-24: Konzentrationsgradienten am Schalenkatalysator nach [63]

2.6.1 Filmdiffusion

Es bildet sich um das Katalysatorkorn eine laminare Grenzschicht aus, durch die der Stofftransport des Gases gemäß Gleichung (2.6.3) erfolgt.

$$\dot{n}_i = \beta_i \cdot A_{O,Kat} \cdot (c_i - c_i^s) \quad (2.6.3)$$

Der Stoffübergangskoeffizient β_i lässt sich über die Sherwoodzahl Sh berechnen. Die Sherwoodzahl ergibt sich aus dimensionslosen Kennzahlen und kann für zylindrische Katalysatorformlinge über Gleichung (2.6.4) ermittelt werden. Die minimale Sherwood-Zahl für einen querangeströmten Zylinder beträgt 0,3 [63].

$$Sh = Sh_{lam} + Sh_{min} = \frac{\beta_i \cdot d_{c,Kat}}{D_{i-M}^{eff}} + 0,3 = 0,692 \cdot Re_p^{0,514} Sc_i^{0,33} + 0,3 \quad (2.6.4)$$

Die Grenzschicht um das Partikel lässt sich durch eine starke Turbulenz des Gasstromes zerstören. Die um das Partikel erzeugte Turbulenz wird mit der Reynoldszahl des Partikels Re_p in Gleichung (2.6.5) charakterisiert.

$$Re_p = \frac{d_{c,Kat} \cdot G}{\bar{\mu}_G} \quad (2.6.5)$$

Die Definition der Schmidt-Zahl Sc lautet:

$$Sc_i = \frac{\bar{\mu}_G}{D_{i-M}^{eff} \cdot \bar{\rho}_G} \quad (2.6.6)$$

Eine Reaktion n -ter Ordnung an einem kugelförmigen Katalysator wird nicht vom äußeren Stofftransport beeinflusst, wenn das Mears-Kriterium in Gleichung (2.6.7) erfüllt ist [65].

$$\frac{r_{Kat} \cdot \rho_{Kat} \cdot n}{\beta_i \cdot c_i} \cdot r_j^{eff} < 0,15 \quad (2.6.7)$$

Eine Erweiterung des Mears-Kriteriums stellt die Carberry-Zahl in Gleichung (2.6.8) dar [66]. Die Carberry-Zahl gilt nicht nur für kugelförmige Katalysatoren, sondern lässt sich auch bei anderen Katalysatorgeometrien anwenden. Dazu wird an Stelle des Radius r_{Kat} das Oberflächen-Volumen-Verhältnis des Katalysators b_{Kat} in Gleichung (2.6.9) eingeführt.

$$Ca = \frac{r_j^{eff} \cdot \rho_{Kat}}{b_{Kat} \cdot \beta_i \cdot c_i} < \frac{0,05}{n} \quad (2.6.8)$$

$$b_{Kat} = \frac{A_{O,Kat}}{V_{Kat}} \quad (2.6.9)$$

Eine Überlagerung von Kinetik und Filmdiffusion lässt sich experimentell überprüfen, in dem der Umsatz eines Reaktanten X_i in Abhängigkeit des Verhältnisses aus der Katalysatormasse und dem Molenstrom eines Reaktanten m_{Kat} / \dot{n}_i^0 gemessen wird. Bei linearer Zunahme des Umsatzes X_i in Abhängigkeit vom Verhältnis m_{Kat} / \dot{n}_i^0 liegt keine Überlagerung von Filmdiffusion und Kinetik vor (siehe Abbildung 2-25), da sich aus Gleichung (2.5.2) folgender Zusammenhang ableiten lässt:

$$R_i = \frac{\dot{n}_i^0 \cdot X_i}{m_{Kat}} \quad (2.6.10)$$

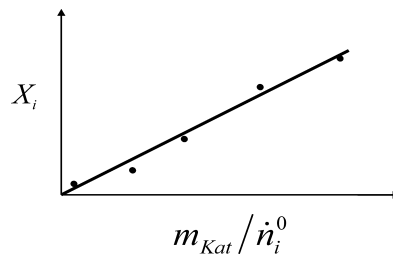


Abbildung 2-25: Einfluss der Filmdiffusion auf die Kinetik

2.6.2 Porendiffusion

Der in die Poren transportierte Stoffstrom \dot{n}_i wird mit dem 1. Fick'schen Gesetz beschrieben:

$$\dot{n}_i = -D_{i-M}^{eff} \cdot A_{O,Po} \cdot \frac{dc_i}{dx} \quad (2.6.11)$$

Der Gastransport in den Poren erfolgt in Abhängigkeit von Porendurchmesser und Druck über verschiedene Transportmechanismen (siehe Abbildung 2-26 und Abbildung 2-27).

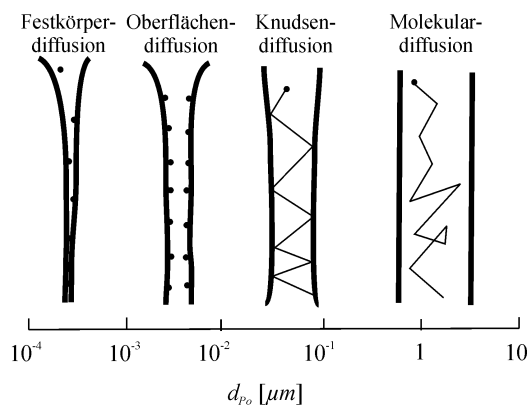


Abbildung 2-26: Einfluss des Porendurchmessers [88]

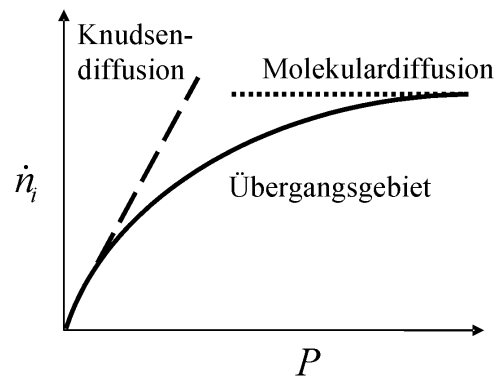


Abbildung 2-27: Einfluss des Drucks [67]

Bei hohen Drücken und großen Porenradien tritt verstärkt Molekulardiffusion auf. Die mittlere freie Weglänge der Moleküle ist geringer als der Porendurchmesser. Zusammenstöße der Gasmoleküle erfolgen häufiger als Kollisionen mit der Porenwand. Der Diffusionskoeffizient berechnet sich für diesen Fall über Gleichung (2.6.12).

$$D_{i-M}^M = D_{i-M} \cdot \frac{\varepsilon}{\tau} \quad (2.6.12)$$

Sind hingegen geringe Drücke und kleinere Porenradien vorhanden, treffen die Gasmoleküle häufiger auf die Porenwand als aufeinander und die Knudsendiffusion ist dominierend. Der Koeffizient für Knudsendiffusion ergibt sich aus Gleichung (2.6.13).

$$D_{i-M}^K = \frac{2}{3} \cdot \bar{r}_{Po} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M_i}} \cdot \frac{\varepsilon}{\tau} \quad (2.6.13)$$

Da meist das Übergangsgebiet zwischen molekularer Diffusion und Knudsendiffusion vorliegt, wird der effektive Diffusionskoeffizient mit Gleichung (2.6.14) ermittelt.

$$\frac{1}{D_{i-M}^{eff}} = \frac{1}{D_{i-M}^M} + \frac{1}{D_{i-M}^K} \quad (2.6.14)$$

Die Beeinflussung der Kinetik durch die Porendiffusion wird mit dem Katalysatorausnutzungsgrad η_j charakterisiert. Entsprechend Gleichung (2.6.15) stellt der Katalysatorausnutzungsgrad das Verhältnis aus der effektiven und der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit dar. Liegt keine Beeinflussung der Kinetik durch die Porendiffusion vor, ist $\eta_j = 1$.

$$\eta_j = \frac{r_j^{eff}}{r_j^{max}} \quad (2.6.15)$$

Die maximale Reaktionsgeschwindigkeit ist meist nicht zugänglich und eine direkte Bestimmung des Katalysatorausnutzungsgrades durch Gleichung (2.6.15) somit unmöglich. Daher wird auf Kriteriengleichungen, wie das in Gleichung (2.6.16) dargestellte Weisz-Modul ϕ' , zurückgegriffen. Das Weisz-Modul ergibt sich nach einer Reihe von Umformungen aus der Definition des Katalysatorausnutzungsgrades [71].

$$\phi' = l_{c,Kat}^2 \cdot \frac{n+1}{2} \cdot \frac{r_j^{eff} \cdot \rho_{Kat}}{D_{i-M}^{eff} \cdot c_i^S} \quad \text{mit} \quad l_{c,Kat} = \frac{V_{Kat}}{A_{O,Kat}} = \frac{1}{b_{Kat}} \quad (2.6.16)$$

Aus dem Weisz-Modul lässt sich für verschiedene Reaktionsordnungen das in Gleichung (2.6.17) angegebene Weisz-Prater-Kriterium ableiten. Bei Erfüllung des Weisz-Prater-Kriteriums ist der Katalysatorausnutzungsgrad $\eta_j > 0,95$ [83, 160].

$$\left. l_{c,Kat}^2 \cdot \frac{r_j^{eff} \cdot \rho_{Kat}}{D_{i-M}^{eff} \cdot c_i^S} \right\} \begin{array}{ll} < 6 & \text{bei } n=0 \\ < 0,6 & \text{bei } n=1 \\ < 0,3 & \text{bei } n=2 \end{array} \quad (2.6.17)$$

Ein experimenteller Nachweis für die Verfälschung der Kinetik durch die Porendiffusion kann erbracht werden, in dem der Umsatz eines Reaktanten X_i in Abhängigkeit des Katalysatordurchmessers d_{Kat} untersucht wird (siehe Abbildung 2-28). Eine Verfälschung der Kinetik durch die Porendiffusion liegt vor, solange eine Umsatzsteigerung bei Verringerung des Katalysatordurchmessers erfolgt. Findet keine weitere Zunahme des Umsatzes statt, wird die Kinetik nicht mehr durch die Porendiffusion verfälscht.

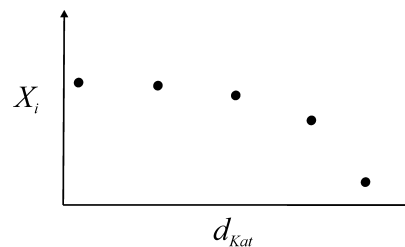


Abbildung 2-28: Einfluss der Porendiffusion auf die Kinetik

2.7 Wärmetransport

Chemische Reaktionen sind meist exotherm. Die freiwerdende Reaktionswärme kann zu großen Temperaturgradienten zwischen der Gasphase, der Katalysatoroberfläche und dem Inneren des Katalysatorkorns führen. Eine Messung der Temperatur findet häufig nur in der Gasphase statt. Bei hohen Temperaturgradienten im Katalysatorkorn wird daher nur die scheinbare Temperatur der Reaktion gemessen. Die wahre Reaktionstemperatur kann deutlich höher liegen, was in Abbildung 2-29 veranschaulicht wird.

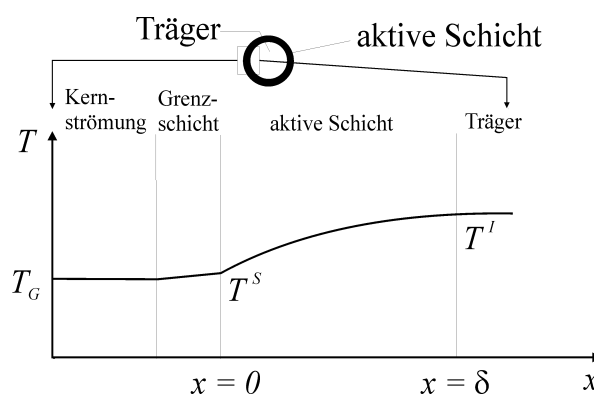


Abbildung 2-29: Temperaturgradienten am Schalenkatalysator

2.7.1 Äußerer Wärmeübergang

Im stationären Zustand ist die durch chemische Reaktion erzeugte Wärmemenge gleich dem über die Phasengrenze tretenden Wärmestrom. Die Temperaturdifferenz zwischen dem Gas und der Katalysatoroberfläche ΔT_{G-Kat} lässt sich mit Gleichung (2.7.1) berechnen.

$$\Delta T_{G-Kat} = T^S - T_G = - \frac{\sum_j^{M'} \Delta_R H_j \cdot \beta_i \cdot (c_i - c_i^S)}{\alpha_{G-Kat}} \quad (2.7.1)$$

Bei der Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten vom Gas zum Katalysator α_{G-Kat} wird die Nusselt-Zahl Nu verwendet. Die Nusselt-Zahl für durchströmte Schüttungen kann mit der in Gleichung (2.7.2) gegebenen Beziehung ermittelt werden [69].

$$Nu = \frac{\alpha_{G-Kat} \cdot d_{c,Kat}}{\bar{\lambda}_G} = \frac{1,192 \cdot (1 - \varepsilon)^{0,41} \cdot Re_p \cdot Pr^{\frac{1}{3}}}{Re_p^{0,41} - 1,52 \cdot (1 - \varepsilon)^{0,41}} \quad (2.7.2)$$

Die Prandtl-Zahl Pr ergibt sich aus Gleichung (2.7.3).

$$Pr = \frac{\bar{\mu}_G}{\bar{\rho}_G \cdot D_{i-M}^{eff}} \quad (2.7.3)$$

Analog zum Stofftransport lassen sich nicht nur Temperaturunterschiede zwischen der Gasphase und der Katalysatoroberfläche berechnen, sondern auch Kriteriengleichungen für den Wärmeübergang anwenden. Der Einfluss des Wärmeübergangs zwischen der Gas- und der Katalysatorphase auf die Kinetik der Reaktion lässt sich mit dem in Gleichung (2.7.4) angegebenen Kriterium für die Damköhler-Zahl in der 3. Ordnung $DaIII_j$ überprüfen [70, 71].

$$DaIII_j = \left| \frac{\Delta_R H_j \cdot r_j^{eff} \cdot d_{c,Kat} \cdot \rho_{Kat}}{\alpha_{G-Kat} \cdot T_G} \right| < 0,15 \cdot \frac{R \cdot T_G}{E_j} \quad (2.7.4)$$

2.7.2 Wärmeleitung im Katalysatorkorn

Der Temperaturgradient ΔT_{Kat} zwischen der Katalysatoroberfläche T^S und dem Inneren des Katalysatorkorns T^I wird im stationären Zustand über Gleichung (2.7.5) ermittelt.

$$\Delta T_{Kat} = T^I - T^S = - \frac{\sum_j^{M'} \Delta_R H_j \cdot D_{i-M}^{eff} \cdot (c_i^S - c_i^I)}{\lambda_{Kat}} \quad (2.7.5)$$

Die Abschätzung einer Beeinflussung der Kinetik durch die Wärmeleitung im Katalysatorkorn ist mit dem in Gleichung (2.7.6) dargestellten Kriterium möglich, bei dem die Damköhler-Zahl in der 4. Ordnung $DaIV_j$ verwendet wird [70, 71].

$$DaIV_j = \left| \frac{\Delta_R H_j \cdot r_j^{eff} \cdot d_{c,Kat}^2 \cdot \rho_{Kat}}{\lambda_{Kat} \cdot T^S} \right| < 0,4 \cdot \frac{R \cdot T^S}{E_j} \quad (2.7.6)$$

2.8 Berechnung von Reaktoren

Bei der Berechnung von Reaktoren wird wie im Kapitel 2.5.1 vorgegangen. Dementsprechend werden zunächst alle Bilanzgleichungen betrachtet. Anschließend erfolgt eine Reduzierung auf die notwendigen Bilanzgleichungen.

Bei stationärer Betrachtungsweise wird die Zeitabhängigkeit der Zustandsgrößen nicht berücksichtigt. Die Impulsbilanz ist bei isobarer Fahrweise bzw. geringen Druckverlusten vernachlässigbar. In der Regel sind jedoch die Stoffbilanzen und die Energiebilanz zu berücksichtigen. Der Einfluss radialer Diffusion und Wärmeleitung kann als geringfügig eingeschätzt werden, wenn bereits in axialer Richtung keine Transporthemmungen auftreten. Die Einflüsse von Transporthemmungen lassen sich durch die Kriteriengleichungen in den Kapiteln 2.6 und 2.7 überprüfen. In adiabaten betriebenen Reaktoren können die axiale Diffusion und Wärmeleitung vernachlässigt werden, wenn das in Gleichung (2.8.1) angegebene Kriterium erfüllt ist [71]. In diesem Fall werden Gas und Katalysator als quasihomogene Phase betrachtet. Die Zustandsgrößen sind dann nur von der axialen Position abhängig.

$$Bo = \frac{Pe_{ax} \cdot L}{d_{Kat}} > 100 \quad (2.8.1)$$

Die Peclet-Zahl Pe_{ax} in axialer Richtung ist in Gleichung (2.8.2) definiert.

$$Pe_{ax} = \frac{G \cdot d_R}{\bar{\rho}_G \cdot D_{i-M,ax}^{eff}} \quad (2.8.2)$$

Bei turbulenter Gasströmung kann die axiale Peclet-Zahl über den in Gleichung (2.8.3) gegebenen dimensionslosen Zusammenhang ermittelt werden [71]. Dabei ist die auf den Reaktorradius d_R bezogene Reynolds-Zahl der Gasströmung Re einzusetzen.

$$\frac{1}{Pe_{ax}} = \frac{3 \cdot 10^7}{Re^{2,1}} + \frac{1,35}{Re^{\frac{1}{8}}} \quad \text{mit} \quad Re = \frac{G \cdot d_R}{\bar{\mu}_G} > 2000 \quad (2.8.3)$$

Bei Erfüllung des Kriteriums in Gleichung (2.8.4) kann von einer Pfropfenströmung bzw. von einer einheitlichen Verweilzeit im Reaktor ausgegangen werden.

$$\frac{L}{\bar{d}_{c,Kat}} > 100 \quad (2.8.4)$$

Sind alle zuvor genannten Bedingungen erfüllt, ist bei der Reaktorberechnung die Verwendung eines stationären, pseudohomogenen und eindimensionalen Modells zulässig. Im Fall einer adiabaten Betriebsweise haben die Stoffbilanzen und Energiebilanz eines solchen Reaktormodells die in Gleichung (2.8.5) bzw. (2.8.6) angegebenen Formen:

$$\frac{dU_i}{dz} = \frac{\bar{M} \cdot L \cdot \rho_{Kat}}{x_k^0 \cdot v_i^N \cdot G} \cdot \left(\sum_{j=1}^{M'} v_{i,j} \cdot r_j \right) \quad \text{mit der Anfangsbedingung:} \quad U_i = 0 \quad \text{bei} \quad z = 0 \quad (2.8.5)$$

$$\frac{dT}{dz} = \frac{\bar{M} \cdot L \cdot \rho_{Kat}}{\bar{c}_p \cdot G} \cdot \left(- \sum_{j=1}^{M'} \Delta_R H_j \cdot r_j \right) \quad \text{mit der Anfangsbedingung:} \quad T = T^0 \quad \text{bei} \quad z = 0 \quad (2.8.6)$$

Die Stoffbilanz in Gleichung (2.8.5) ist nur für die Schlüsselkomponenten zu lösen, weil sich die Molanteile der Nichtschlüsselkomponenten aus den Gleichungen (2.4.4) und (2.4.5) ergeben. Der in Gleichung (2.8.7) definierte Stoffänderungsgrad U_i wird für Reaktanten zum Umsatz X_i und für Produkte zur Ausbeute Y_i .

$$U_i = \frac{x_i - x_i^0}{v_{i,j}^N \cdot x_k^0} \quad (2.8.7)$$

Der normierte komponentenabhängige stöchiometrische Faktor $v_{i,j}^N$ ist problemspezifisch so zu definieren ist, dass $0 \leq U_i \leq 1$ wird. Bei der Berechnung von $v_{i,j}^N$ ist bei Umsätzen entsprechend Gleichung (2.8.8) und bei Ausbeuten gemäß Gleichung (2.8.9) vorzugehen.

$$v_{i,j}^N = - \frac{x_i^0}{x_k^0} \quad (2.8.8)$$

$$v_{i,j}^N = \frac{v_{i,j}}{|v_{k,j}|} \quad (2.8.9)$$

3 Experimenteller Teil

3.1 Katalysatorkenndaten und -charakterisierung

In vorliegender Arbeit werden die Katalysatoren A, B, C, D und E untersucht, die im Labor nach industriellem Vorbild hergestellt worden sind. Die Katalysatoren A, B und C sind Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren. Die Muster D und E dienen als Vergleichsmuster, da sie die silber- bzw. die palladiumfreie Variante des Katalysators C darstellen. Die gemessenen Kenndaten der fünf Katalysatoren sind in Tabelle 3-1 zusammengestellt. Die dabei verwendeten Meßmethoden sowie weitere Charakterisierungsmethoden werden in den folgenden Teilabschnitten erläutert.

Tabelle 3-1: Kenndaten der Katalysatoren

Eigenschaft	A	B	C	D	E
Zusammensetzung [Ma.-%]					
Pd	0,035	0,035	0,036	0,036	0
Ag	0,189	0,079	0,015	0	0,014
Al ₂ O ₃	99,46	99,61	99,64	99,65	99,70
SiO ₂	0,19	0,15	0,17	0,17	0,18
CO-Chemisorption					
n_{CO} [$\mu\text{mol}_{CO} \cdot g_{Kat}^{-1}$]	0,39	0,45	0,09	0,65	-
F_{CO} [-]	0,12	0,15	0,08	0,22	-
$\bar{d}_{Pd,CO}$ [nm]	-	-	-	4,2	-
BET-Oberfläche [$m^2 \cdot g_{Kat}^{-1}$]	31,6	6,7	12,2	12,2	12,2
Porenvolumen [$ml \cdot g_{Kat}^{-1}$]					
gesamt	0,550	0,435	0,450	0,450	0,450
$50 \text{ nm} < d_{Po}$	0,392	0,435	0,391	0,391	0,391
$2 < d_{Po} < 50 \text{ nm}$	0,158	0	0,056	0,056	0,056
$d_{Po} < 2 \text{ nm}$	0	0	0	0	0
mittlerer Porenradius \bar{r}_{Po} [nm]	40,2	113,8	85,8	85,8	85,8
Porosität ε [-]	0,68	0,65	0,65	0,65	0,65
mittlere Breite der aktiven Schicht $\bar{\delta}$ [μm]	200	400	300	300	-
Partikelform	Zylinder	Zylinder	Zylinder	Zylinder	Zylinder
Katalysatordurchmesser d_{Kat} [mm]	2,6	4,5	4,5	4,5	4,5
Katalysatorhöhe h_{Kat} [mm]	2,6	4,5	4,5	4,5	4,5
Schüttdichte ρ_{Kat} [$kg \cdot l^{-1}$]	0,76	0,92	0,85	0,85	0,85

3.1.1 Chemische Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung der Katalysatoren wird mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) bestimmt. Dazu werden 20 *ml* der Probe zwei Stunden in Luft bei 800 °C behandelt, um die Restfeuchte und adsorbierte Verbindungen zu entfernen. Daraufhin erfolgt eine zwei-minütige Mahlung, so dass die Probe einen mittleren Partikeldurchmesser von 10 μm aufweist. Anschließend werden 8 g der gemahlenen Probe mit 2 g Polyethylen als Bindemittel zu einer einheitlichen Probe vermischt. Diese Probe wird verpresst und mit dem RFA-Spektrometer „S4 Explorer“ der Firma Bruker AXS untersucht. Es werden zwei Messungen durchgeführt. Über eine geeichte Methode erfolgt die Bestimmung der Silber- und Palladiumgehalte. In der zweiten Messung wird eine semiquantitative Methode angewendet, mit der sich die Konzentration des Trägers und von Verunreinigungen messen lässt. Die Signale werden mit einem wellendispersiven Detektor aufgenommen.

3.1.2 Dispersitätsmessungen

Die Bestimmung der Pd-Dispersität erfolgt über die Impulschemisorption von CO sowie über Untersuchungen mit einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM). H₂-Chemisorptionsmessungen werden ebenfalls durchgeführt. Die chemisorbierte Wasserstoffmenge ist allerdings aufgrund der geringen Pd-Beladung der Katalysatoren so klein, dass die Untersuchung der H₂-Chemisorption zu keinem Ergebnis führt.

Bei der Messung der CO-Chemisorption werden 5 g der Probe in einen Glasreaktor gefüllt und eine Stunde in einem $3 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ Wasserstoffstrom bei 200 °C behandelt. Danach wird das Reaktionsgefäß auf Raumtemperatur abgekühlt, verschlossen und an die Chemisorptionsapparatur „TPD/R/O 1100“ der Firma Thermo Finnigan überführt. In dieser Apparatur wird die Probe auf 0 °C abgekühlt und mit $30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ Wasserstoff durchströmt. Zu Beginn des Messvorganges erfolgt die Zugabe eines 0,335 *ml*-Impulses CO in den Wasserstoffstrom. Dies wird in Abständen von fünf Minuten wiederholt. Ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) zeichnet das CO-Signal auf. Chemisorbiert die Probe CO, verringert sich die Signalfäche des CO-Impulses. Hat die Probe die maximale CO-Menge chemisorbiert, weisen alle folgenden CO-Signale die gleiche Fläche auf. Daher ist die Verringerung der Signalfächen ein Maß für die chemisorbierte CO-Menge. Aus der chemisorbierten CO-Menge n_{CO} wird über Gleichung (3.1.1) das Dispersitätsmaß F berechnet. Das Dispersitätsmaß stellt das Verhältnis der Pd-Oberflächenatome zu den gesamten Pd-Atomen in der Probe dar. CO wird sowohl linear adsorbiert als auch brückengebunden. Für die Berechnung des Dispersitätsmaßes wird angenommen, dass CO ausschließlich linear gebunden ist. Der Massenanteil von Palla-

dium in der Probe g_{Pd} wird Tabelle 3-1 entnommen. Die mittlere Teilchengröße der Pd-Kristallite lässt sich über Gleichung (3.1.2) aus dem Dispersitätsmaß und den Stoffeigenschaften von Palladium in Tabelle 3-2 ermitteln. Der Faktor 5 ergibt sich, weil Palladium im kubisch-flächenzentrierten Gitter kristallisiert und eine der sechs Seitenflächen des Kristallits vom Träger abgedeckt wird.

$$F_{CO} = \frac{n_{CO}}{g_{Pd}} \cdot M_{Pd} \quad \text{mit} \quad [n_{CO}] = mol_{CO} \cdot g_{Kat}^{-1} \quad (3.1.1)$$

$$\bar{d}_{Pd,CO} = \frac{5}{A_{O,Pd} \cdot \rho_{Pd}} \quad \text{mit} \quad A_{O,Pd} = \frac{N_A \cdot a_{Pd}}{M_{Pd}} \cdot F_{CO} \quad (3.1.2)$$

Tabelle 3-2: Stoffeigenschaften von Palladium [87]

Stoffeigenschaft	Zahlenwert
Flächenbedarf eines Oberflächenatoms $a_{Pd} [nm^2]$	0,0793
Molgewicht $M_{Pd} [kg \cdot kmol^{-1}]$	106,42
Dichte $\rho_{Pd} [kg \cdot m^{-3}]$	12,02

Die mittlere Kristallitgröße von Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysatoren lässt sich nicht aus der CO-Chemisorption berechnen. Die Gründe dafür sind, dass sich infolge der Silberanlagerung die Anzahl der zugänglichen Pd-Oberflächenatome verringert und CO an Silber nicht chemisorbiert wird. Beide Effekte bewirken, dass bei gleicher Pd-Beladung Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysatoren eine geringere CO-Menge chemisorbieren als Pd/Al₂O₃-Katalysatoren. Daher wird die mittlere Kristallitgröße der Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysatoren A, B und C, aber auch die des Pd-Katalysators D, aus der Kristallitgrößenverteilung ermittelt. Die Kristallitgrößenverteilungen werden durch TEM-Analysen bestimmt. Dabei wird das Transmissionselektronenmikroskop „JEM-3010“ der Firma JOEL eingesetzt, dessen Elektronenstrahl aus einem LaB₆-Emitter stammt und eine Beschleunigungsspannung von 300 kV besitzt. Die Bilderfassung erfolgt mit der Digitalkamera „GATAN“, die über einen CCD-Sensor und eine maximale Punktauflösung von 0,17 nm verfügt. Die Messungen erfolgen im Hellfeld. Bei der Probenvorbereitung wird zunächst die katalytisch aktive Randschicht der Katalysatoren mit einer Kugelmühle abgerieben. Das abgeriebene Pulver wird gemörsert, in Methanol dispergiert und anschließend in ein Ultraschallbad gestellt. Nach der Ultraschallbehandlung wird die Dispersion stehen gelassen, damit sich große Partikel absetzen. Anschließend wird die Dispersion

mehrere Male mit einer Pasteurpipette aufgenommen und auf ein Kupfernetz gegeben, das von der Firma Plano hergestellt wird und mit einem Kohlenstofffilm versehen ist. Die Aufnahme der Dispersion mit der Pasteurpipette erfolgt dabei ausschließlich durch Adhäsionskräfte. Nach der vollständigen Verdampfung des Methanols wird das Kupfernetz in das Mikroskop überführt. In Abbildung 3-1 bis Abbildung 3-4 ist für jeden der Katalysatoren A, B, C und D eine ausgewählte TEM-Aufnahme dargestellt. In Abbildung 3-4 wird deutlich, dass die Kristallite Schichten, Stufen und Kanten besitzen. Die Kristallmorphologie lässt sich allerdings nicht erkennen.

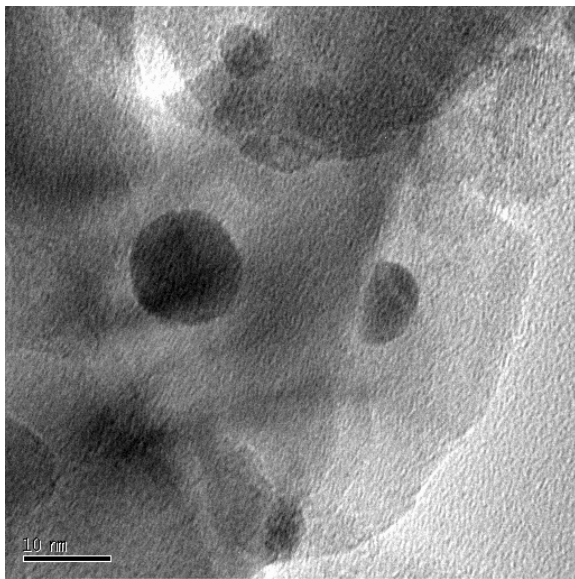


Abbildung 3-1: TEM-Aufnahme von Katalysator A

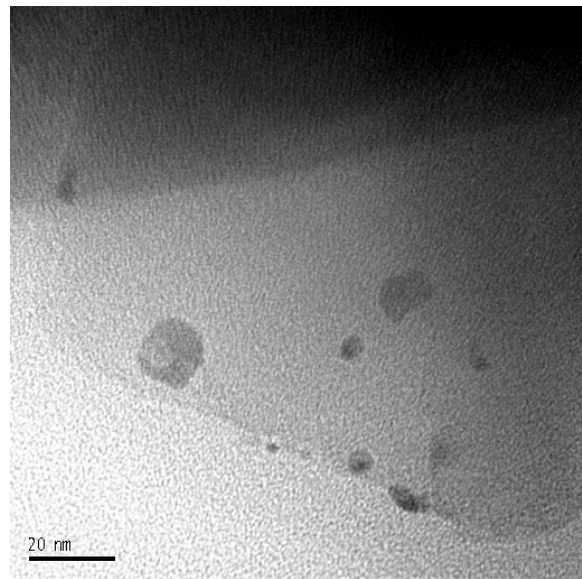


Abbildung 3-2: TEM-Aufnahme von Katalysator B

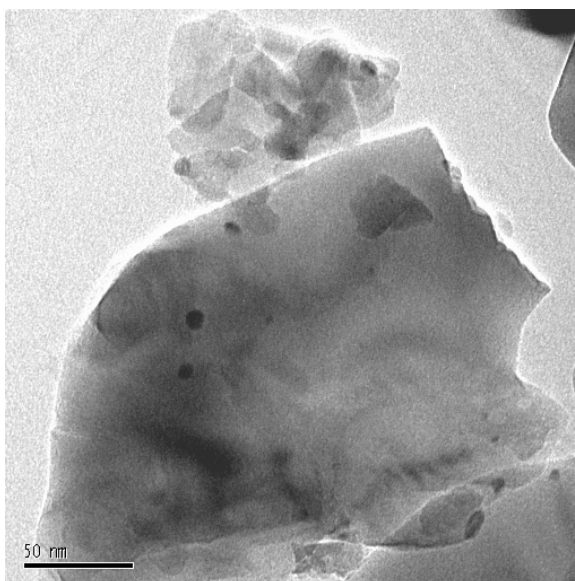


Abbildung 3-3: TEM-Aufnahme von Katalysator C

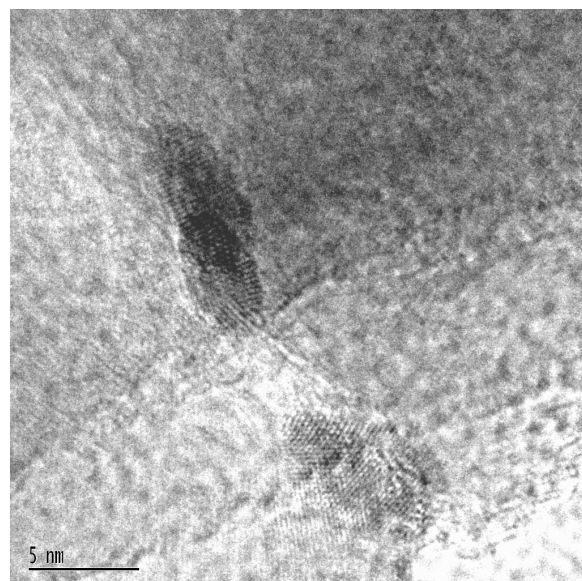


Abbildung 3-4: TEM-Aufnahme von Katalysator D

Die gefundenen Kristallite werden mit Hilfe des Grafikprogramms „Lince“ ausgezählt und vermessen. Aus diesen Messdaten wird ein Histogramm erstellt, das die relative und die kumulative relative Häufigkeit der Kristallitgrößen enthält. Die Histogramme sind in Abbildung 3-5 bis Abbildung 3-8 dargestellt. Die Kristallitgrößenverteilungen der Katalysatoren C und D sind schmäler als die der Katalysatoren A und B. Die mittleren Kristallitgrößen und deren Standardabweichung sowie die Anzahl der analysierten Kristallite sind für die Katalysatoren A, B, C und D in Tabelle 3-3 angegeben.

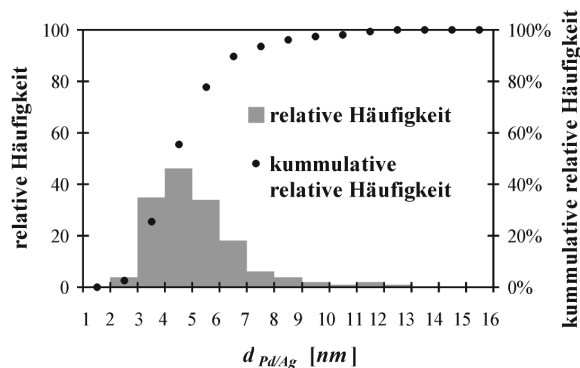


Abbildung 3-5: Histogramm der Kristallitgrößenverteilung von Katalysator A

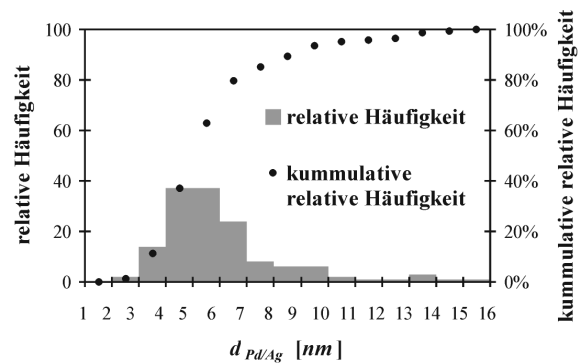


Abbildung 3-6: Histogramm der Kristallitgrößenverteilung von Katalysator B

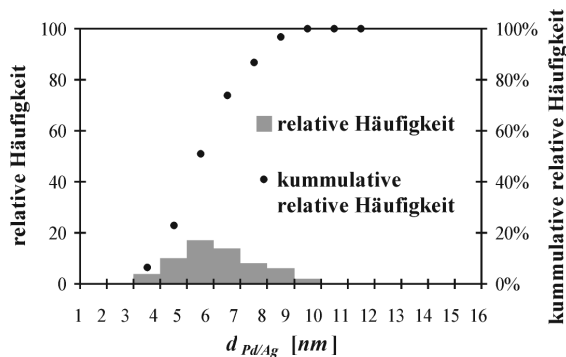


Abbildung 3-7: Histogramm der Kristallitgrößenverteilung von Katalysator C

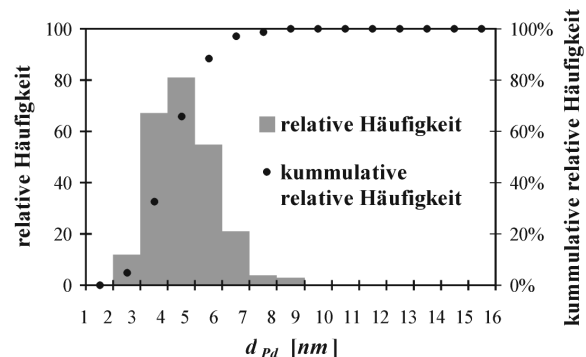


Abbildung 3-8: Histogramm der Kristallitgrößenverteilung von Katalysator D

Die aus den TEM-Aufnahmen ermittelte und aus der CO-Chemisorption berechnete mittlere Kristallitgröße des Pd-Katalysators D stimmen mit 4,4 nm bzw. 4,2 nm gut überein. Die aus den TEM-Analysen bestimmten mittleren Kristallitgrößen der Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysatoren A, B und C liegen geringfügig höher. Es wird postuliert, dass eine vertrauenswürdige statistische Bestimmung der mittleren Kristallitgrößen erst ab einer Kristallitanzahl von ungefähr 300 möglich ist. Daher sind die angegebenen mittleren Kristallitgrößen insbesondere für den Katalysator C als unsicher einzustufen, weil nur 61 Kristallite identifiziert werden. In den TEM-

Aufnahmen der Katalysatoren A, B und D werden mehr Kristallite erkannt als beim Katalysator C. Allerdings ist die Kristallitanzahl immer noch geringer als 300.

Tabelle 3-3: Anzahl und mittlere Größe der Kristallite aus den TEM-Untersuchungen

Katalysator	Anzahl der Kristallite	$\bar{d}_{Pd-Ag,TEM} [nm]$	$\bar{d}_{Pd,TEM} [nm]$
A	153	$5,1 \pm 1,8$	-
B	143	$6,0 \pm 2,3$	-
C	61	$6,1 \pm 1,5$	-
D	243	-	$4,4 \pm 1,0$

Für die Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysatoren A, B und C wird der in Gleichung (3.1.3) angegebene Verdünnungsgrad VG definiert, der die durch das Silber hervorgerufene teilweise Abdeckung der Palladiumoberfläche quantifiziert (Inselbildung). Dieser Verdünnungsgrad wird sich aus der gemessenen CO-Chemisorption n_{CO}^{gem} und der durch TEM-Analysen berechneten, theoretischen CO-Chemisorption n_{CO}^{ber} ermittelt. Die Voraussetzung für diese Vorgehensweise ist erfüllt, da die mittleren Kristallitgrößen des Pd/Al₂O₃-Katalysators D aus den CO-Chemisorptionsmessungen und den TEM-Aufnahmen gut übereinstimmen. Dabei ist jedoch zu bemerken, dass sowohl der gemessene als auch der aus den TEM-Analysen berechnete CO-Chemisorptionswert für die Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysatoren fehlerbehaftet ist. Diese Fehler besitzen außerdem eine gegenläufige Tendenz:

- Bei der Messung der CO-Chemisorption wird angenommen, dass CO ausschließlich linear chemisorbiert wird. Es liegt aber auch brückengebundenes CO vor, wodurch weniger CO chemisorbiert wird und demgemäß n_{CO}^{gem} kleiner ausfällt.
- Die Bestimmung der mittleren Kristallitgröße in den TEM-Aufnahmen basiert auf der Annahme, dass sphärische Kristallite vorliegen. Die Kristallite besitzen jedoch Ecken, Stufen und Kanten. Demnach wird in den TEM-Analysen eine geringere mittlere Kristallitgröße $d_{Pd-Ag,TEM}$ bestimmt, wodurch die berechnete CO-Chemisorption n_{CO}^{ber} höher ausfällt.

Die Verdünnungsgrade der Katalysatoren A, B und C sind in Tabelle 3-4 zusammengestellt. Es zeigt sich, dass der Verdünnungsgrad des Katalysators C deutlich höher als bei den Katalysatoren A und B ist.

$$VG = \left[1 - \frac{n_{CO}^{gem}}{n_{CO}^{ber}} \right] \cdot 100\% \quad \text{mit} \quad n_{CO}^{ber} = \frac{5 \cdot g_{Pd}}{\bar{d}_{Pd-Ag, TEM} \cdot \rho_{Pd} \cdot N_A \cdot a_{Pd}} \quad (3.1.3)$$

Tabelle 3-4: Verdünnungsgrade

Katalysator	$n_{CO}^{gem} [\mu mol \cdot g^{-1}_{Kat}]$	$n_{CO}^{ber} [\mu mol \cdot g^{-1}_{Kat}]$	VG [%]
A	0,39	0,60	35
B	0,45	0,51	11
C	0,09	0,51	83

3.1.3 Texturuntersuchungen

Die Texturuntersuchungen beinhalten die Bestimmung der BET-Oberfläche und die Ermittlung der Porosität der Katalysatoren.

Die Ermittlung der BET-Oberfläche geht auf die Methode von Brunauer, Emmett und Teller zurück [72]. Dazu werden 0,5 g der Probe auf eine Kornfraktion von 0,8 bis 1,4 mm zerkleinert und in ein Reaktionsgefäß gefüllt. Dann wird die Probe in einem $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ Stickstoffstrom von Umgebungstemperatur auf $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ mit $50 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ aufgeheizt und für 30 min gehalten. Damit lassen sich Feuchtigkeit und adsorbierte Verbindungen von der Oberfläche verdrängen. Anschließend erfolgt eine Abkühlung der Probe auf Raumtemperatur. Das abgekühlte Reaktionsgefäß wird daraufhin an das Messgerät „GEMINI 2360“ der Firma Micromeritics angeschlossen. Nach der Evakuierung des Reaktionsgefäßes schließt sich eine weitere Abkühlung der Probe bis auf 77 K in einem mit flüssigem Stickstoff gefüllten Dewar-Gefäß an. Danach wird gasförmiger Stickstoff in das Reaktionsgefäß gegeben und die Probe an fünf Druckpunkten zwischen 50 und 200 mbar untersucht. Die Druckabnahme an diesen Messpunkten entspricht dem von der Probe adsorbierten Stickstoff. Mit diesen Stickstoffmengen wird der Anstieg der BET-Geraden ermittelt, aus der sich die BET-Oberfläche ergibt.

Die Porosität der Katalysatoren wird durch zwei unabhängige Messungen an Geräten der Firma Micromeritics durchgeführt. In der ersten Messung wird das Porenvolumen V_{Po} im Hochdruckporosimeter „Autopore 9520“ bestimmt, während sich das Gerüstvolumen V_{Ger} im Pykometer „AccuPyc 1330“ messen lässt. Zunächst erfolgt eine Zerkleinerung des Katalysators auf eine Kornfraktion von 0,8 bis 1,4 mm. Daraufhin wird die Probe für eine Stunde bei $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ in Luft behandelt, anschließend in einen Exsikkator umgefüllt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur Untersuchung der Probe im Hochdruckporosimeter ist ein Gramm der Probe in ein mit Quecksilber gefülltes Penetrometer zu überführen. Nach dem Anschließen des

Penetrometers an das Hochdruckporosimeter wird zusätzliches Quecksilber über eine Pumpe in mehreren Druckstufen bis auf 4000 *bar* in das Penetrometer gepresst. Das zusätzlich in das Penetrometer gepresste Quecksilbervolumen wird über eine Füllstandsanzeige kapazitiv gemessen. Dieses Volumen entspricht dem Porenvolumen V_{Po} , weil Quecksilber die Oberfläche der Probe nicht benetzt. Über die Washburn-Beziehung in Gleichung (3.1.4) besteht ein Zusammenhang zwischen dem anliegenden Druck P und dem Porenradius r_{Po} . Außerdem werden die Oberflächenspannung des Quecksilbers γ_{Hg} und der Kontaktwinkel Θ verwendet. Beim Auftragen des Porenvolumens über dem Porenradius entsteht die Porenradienverteilung, aus der sich der mittlere Porenradius \bar{r}_{Po} ablesen lässt.

$$r_{Po} = -\frac{2 \cdot \gamma_{Hg} \cdot \cos \Theta}{P} \quad (3.1.4)$$

Das Pykometer besitzt zwei voneinander getrennte Kammern – Messkammer und Referenzkammer. Die Referenzkammer ist leer. In die Messkammer wird die Probe überführt. Nach einer Spülung beider Kammern mit Luft wird Helium in beide Kammern gepresst, so dass in der Messkammer ein höherer Druck als in der Referenzkammer vorliegt. Beim Öffnen einer Verbindung erfolgt ein Druckausgleich zwischen beiden Kammern. Die Druckabnahme in der Messkammer lässt sich über die ideale Gasgleichung in das Gerüstvolumen der Probe V_{Ger} umrechnen, weil Helium von der Probe nicht adsorbiert wird. Aus der Summe von Poren- und Gerüstvolumen ergibt sich nach Gleichung (3.1.5) das Partikelvolumen V_P .

$$V_P = V_{Po} + V_{Ger} \quad (3.1.5)$$

Die Porosität der Katalysatoren ε wird mit Gleichung (3.1.6) ermittelt.

$$\varepsilon = \frac{V_{Po}}{V_P} \quad (3.1.6)$$

3.1.4 Elementverteilung über dem Formlingsquerschnitt

Die quantitative Analyse der Palladium- und Silber-Elementverteilungen über dem Formlingsquerschnitt erfolgt mittels Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA). Dabei wird ein Profil der lokalen Palladium- und Silberkonzentration entlang des Katalysatordurchmessers aufgenommen. Die Breite des Palladiumprofils ist gleichzeitig die mittlere Breite der katalytisch aktiven Schicht $\bar{\delta}$, die den effektiven Diffusionsweg der Moleküle im Porengefüge des Katalysators darstellt. Mit dieser Messung lässt sich außerdem ermitteln, ob eine wichtige Voraussetzung für die Verdünnung der Pd-Oberfläche mit Silber erfüllt ist. Damit eine solche Ver-

dünnung überhaupt möglich ist, müssen sich die Elementverteilungen beider Metalle überlappen. Je höher das Ag/Pd-Verhältnis in der katalytisch aktiven Schicht ist, desto stärker wird die Pd-Oberfläche verdünnt.

Vor jeder Messung werden die zylindrischen Katalysatorformlinge an der Deckfläche angeschliffen, wodurch die katalytisch aktive Randschicht freigelegt und eine ebene Oberfläche hergestellt wird. Danach ist der Formling mit einer Kohlenstoffschicht zu versehen, um dessen Leitfähigkeit zu erhöhen. Anschließend wird der Katalysatorformling auf den Präparatehalter geklebt und in die Mikrosonde „SEMQ“ der Firma ARL geschleust. Nach der Positionierung der Probe wird ein Hochvakuum (10^{-7} mbar) angelegt. Der Elektronenstrahl trifft bei der Messung mit einer Beschleunigungsspannung von 25 kV auf die Probe. Dadurch werden die inneren Elektronen von Palladium und Silber angeregt und gehen in ein höheres Energieniveau über. Auf der Suche nach dem thermodynamisch günstigsten Zustand springen die Elektronen wieder in den Ursprungszustand zurück und geben dabei Röntgenstrahlung ab. Die Wellenlänge und die Energie dieser Röntgenstrahlung werden detektiert. Das Spektrum von Wellenlänge und Energie ist elementspezifisch, während die Höhen der Spektren ein Maß für die Konzentration der Elemente sind. Die Silber- und die Palladiumprofile werden ausschließlich mit einem wellendispersiven Detektor gemessen, weil die Metallkonzentrationen sehr gering sind. Repräsentative Palladium- und Silber-Elementverteilungen sind für die Katalysatoren A, B, C und D in Abbildung 3-9 bis Abbildung 3-12 dargestellt.

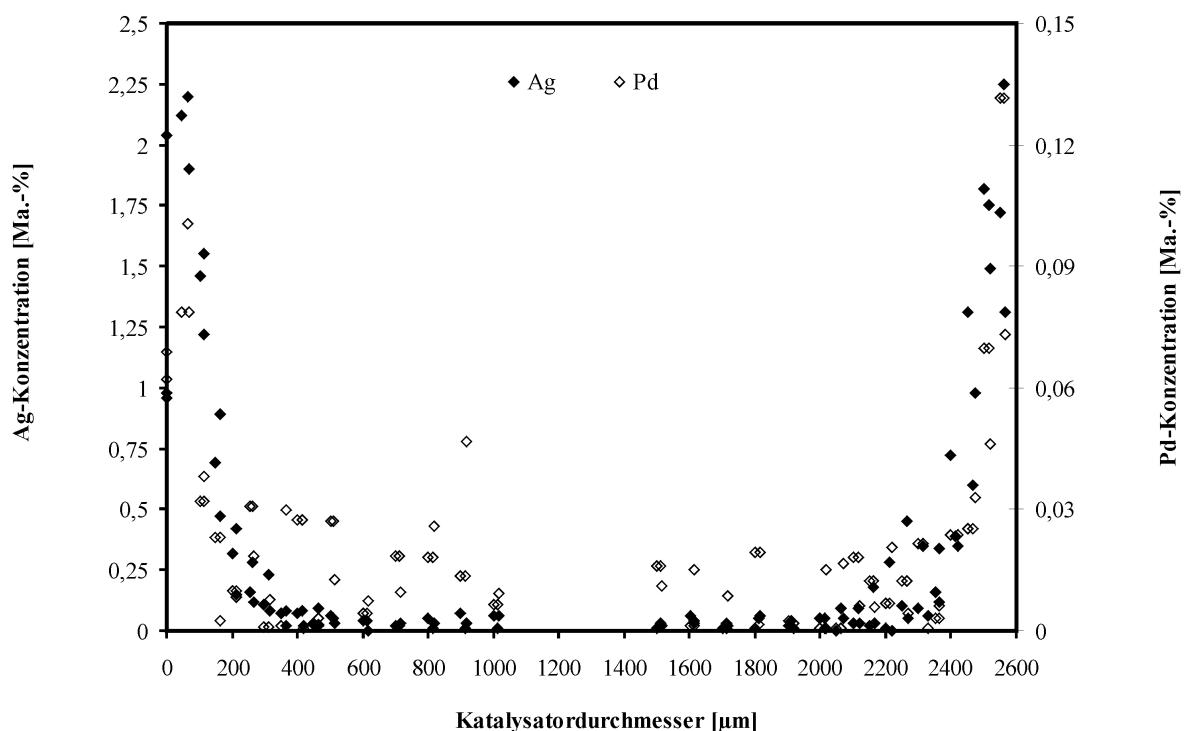


Abbildung 3-9: Elementverteilung von Katalysator A

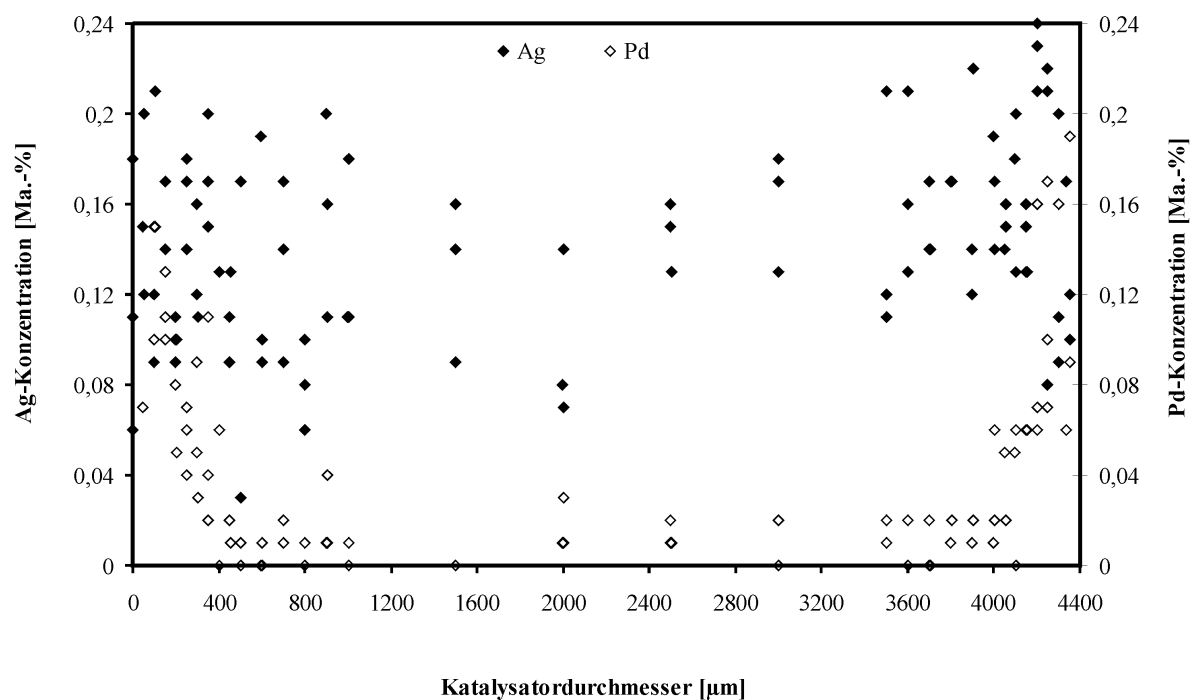


Abbildung 3-10: Elementverteilung von Katalysator B

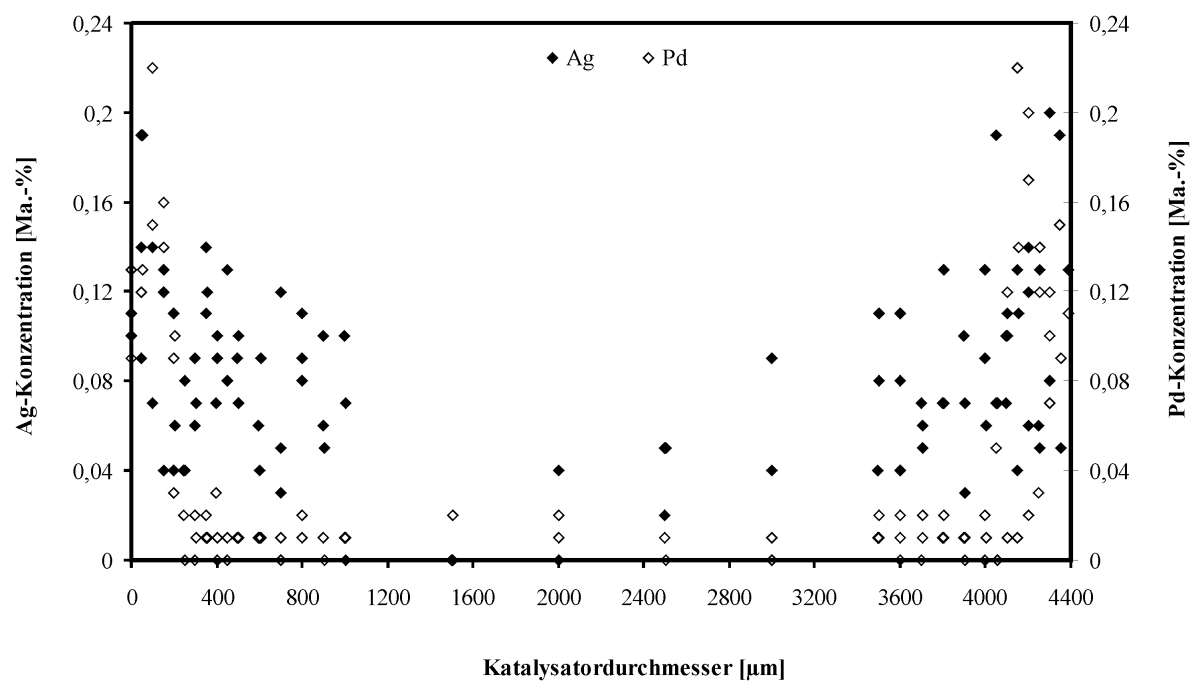


Abbildung 3-11: Elementverteilung von Katalysator C

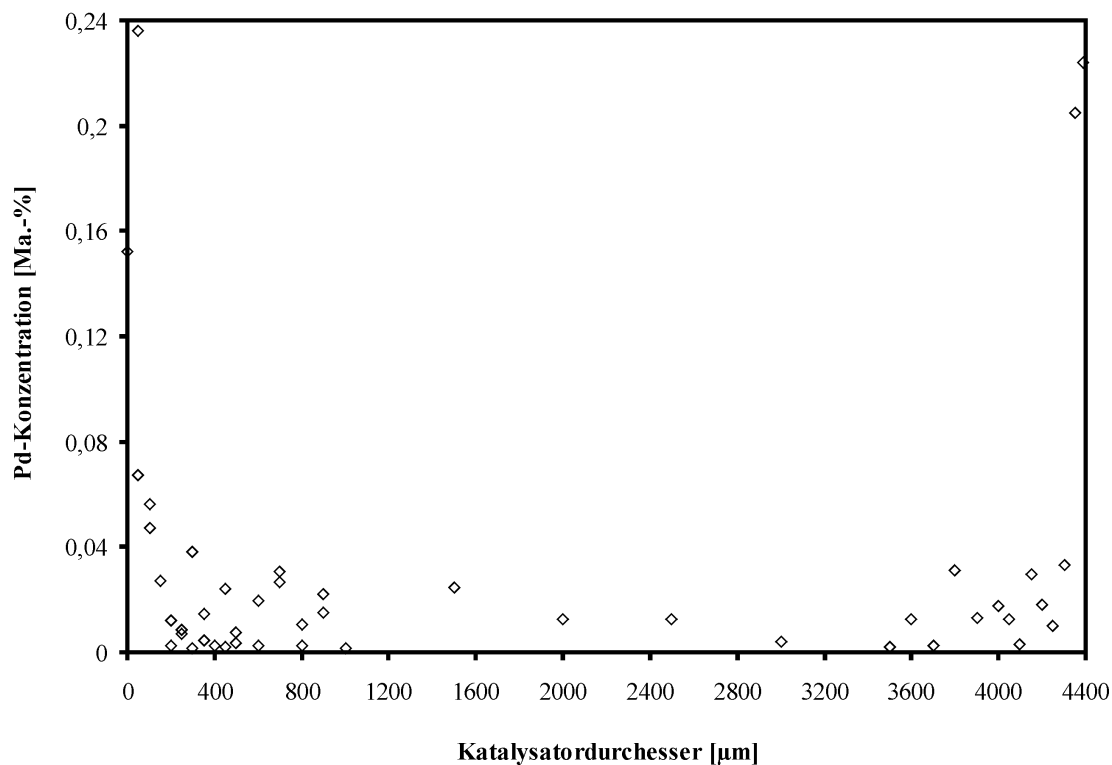


Abbildung 3-12: Elementverteilung von Katalysator D

3.1.5 Untersuchungen zur Legierungsbildung

Es gibt verschiedene Methoden, mit denen sich Pd-Ag-Legierungen nachweisen lassen. XRD-Messungen und die Bestimmung der Adsorptionswärme von Wasserstoff an Palladium scheiden aus, weil auch nach dem Abreiben der katalytisch aktiven Schicht (Aufkonzentrierung auf 0,3 Ma.-% Palladium) die Empfindlichkeit dieser beiden Methoden zu gering ist.

Die Methode der Wahl ist die Röntgenphotonenspektroskopie (XPS). Dabei werden drei Formlinge jeder Katalysatorprobe auf einen Präparatehalter gespannt, so dass die Mantelflächen nach oben zeigen und auf einer Fläche von ca. 1 cm^2 gemessen wird. Dann wird der Präparatehalter an das Röntgenphotonenspektrometer „LHS12“ der Firma Leybold überführt und in eine Evakuierungskammer geschleust. Nach dem Anlegen eines Vakuums von 10^{-1} mbar erfolgt die Überführung in eine zweite Kammer, in der die Probe eine Stunde bei 100°C und 1 bar in Wasserstoff reduziert wird. Anschließend gelangt die Katalysatorprobe in die Messkammer, die vor der Messung bis auf 10^{-10} mbar evakuiert wird. Daraufhin erfolgt die Anregung der Elektronen in den Metallatomen durch einen Röntgenstrahl mit einer Photonenenergie $E_{ph} = 1,3 \text{ keV}$, der aus einer Mg K_α -Strahlungsquelle stammt. Die Röntgenstrahlen drin-

gen vollständig in die Probe ein, lösen aber nur die Elektronen aus den Atomrümpfen der Metalle in einer Tiefe von wenigen Nanometern heraus. Bei Palladium und Silber stammen die herausgelösten Elektronen aus der fünften bis zehnten Atomlage. Die kinetische Energie E_{kin} der Rumpfelektronen wird durch den Analysator EA11/100 mit Elektronenmultiplier detektiert und über die lichtelektrische Gleichung in Gleichung (3.1.7) in die Bindungsenergie E_B umgerechnet. Dabei entspricht die Größe Φ der Austrittsarbeit des Probenmaterials.

$$E_{kin} = E_{ph} - E_B - \Phi \quad (3.1.7)$$

Durch Auftragen der Signalintensität über der Bindungsenergie entsteht ein Spektrum. In den Signalmaxima lässt sich die Bindungsenergie ablesen, die charakteristisch für das Atomorbital ist, aus dem das herausgelöste Elektron stammt. Vor den Messungen erfolgt eine interne Kalibrierung der XPS-Apparatur mit dem Trägermaterial der Katalysatoren (Al_2O_3). Dadurch lässt sich eine Verschiebung der Bindungsenergien kompensieren, die durch elektrische Aufladungen der Katalysatoroberfläche verursacht wird. Die in den XPS-Untersuchungen der Katalysatoren A, B, C, D und E ermittelten Bindungsenergien sowie die tabellierten Bindungsenergien für metallisches bzw. oxidisches Silber sowie Palladium sind in Tabelle 3-5 dargestellt. Der Messfehler beträgt $\pm 0,1 \text{ eV}$.

Tabelle 3-5: Bindungsenergien – Messwerte und Referenzwerte [132]

Katalysator	Pd $3d_{5/2}$ - E_B [eV]	Ag $3d_{5/2}$ - E_B [eV]
A	335,6	367,8
B	335,8	367,9
C	335,1	367,8
D	335,4	-
E	-	368,1
Pd^0	335,2	-
PdO	336,3	-
Ag^0	-	368,2
Ag_2O	-	367,8

Aus Tabelle 3-5 ergibt sich, dass die ermittelten Pd $3d_{5/2}$ - und Ag $3d_{5/2}$ -Bindungsenergien zumindest in der Nähe der Bindungsenergien von metallischem Palladium bzw. Silber liegen. Im Vergleich zu den Bindungsenergien der reinen Metalle findet bei den Katalysatoren A, B, C, D und E eine Verschiebung der Ag $3d_{5/2}$ -Bindungsenergie von -0,4 bis -0,1 eV sowie eine Verschiebung der Pd $3d_{5/2}$ -Bindungsenergie von -0,1 bis 0,6 eV statt. Diese geringen Ver-

schiebungen lassen sich nicht ausschließlich auf eine Legierungsbildung zwischen Palladium und Silber zurückführen, da andere Einflüsse ebenfalls Verschiebungen der Bindungsenergien hervorrufen können [130]. Solche Einflüsse sind z. B. die Zusammensetzung der Legierung [128, 129], der Katalysatorträger [133] sowie die Partikelgröße und die Atomdichte auf der Oberfläche [134-137]. Demzufolge sind die durchgeführten XPS-Messungen nicht dazu geeignet, Legierungen an den Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysatoren A, B und C nachzuweisen.

Neben der Bestimmung der Bindungsenergie lässt sich auch die Zusammensetzung des Festkörpers auf der Katalysatoroberfläche durch Integration der Signalflächen bestimmen. Die Pd 3d_{5/2}- und die Ag 3d_{5/2}-Konzentrationen auf der Oberfläche der Katalysatoren A, B und C sind in Tabelle 3-6 angegeben. Aus diesen Konzentrationen lassen sich die Ag/Pd-Atomverhältnisse auf der Kristallitoberfläche $(Ag/Pd)_O$ berechnen, die ebenfalls in Tabelle 3-6 enthalten sind. In dieser Tabelle werden außerdem die Ag/Pd-Atomverhältnisse im Kristallitvolumen $(Ag/Pd)_V$ angegeben, die sich aus der Katalysatorzusammensetzung in Tabelle 3-1 berechnen lassen. Die Ag/Pd-Atomverhältnisse auf der Kristallitoberfläche $(Ag/Pd)_O$ gelten im Durchschnitt für alle Kristallite. Allerdings muss nicht jeder Kristallit auch zwangsläufig ein Pd-Ag-Kristallit sein. Liegen neben Pd-Ag-Kristalliten auch Ag-Kristallite vor, wird die Größe $(Ag/Pd)_O$ verfälscht. Daher werden die Größen $(Ag/Pd)_O$ und $(Ag/Pd)_V$ ausschließlich dazu verwendet, Rückschlüsse auf eine Silberanreicherung oder eine Silberverarmung auf der Metalloberfläche der Katalysatoren zu ziehen. Der Katalysator C besitzt das niedrigste und der Katalysator A das höchste Ag/Pd-Atomverhältnis auf der Kristallitoberfläche $(Ag/Pd)_O$. Diese Reihenfolge bleibt auch beim Ag/Pd-Atomverhältnis im Kristallitvolumen $(Ag/Pd)_V$ erhalten. Allerdings findet beim Katalysator C eine Verdopplung des Ag/Pd-Atomverhältnisses vom Volumen zur Oberfläche des Kristallits statt, während dieses Atomverhältnis bei den Katalysatoren A und B auf zwei Drittel bzw. auf die Hälfte absinkt. Demnach liegt beim Katalysator C eine Silberanreicherung und bei den Katalysatoren A und B eine Silberverarmung auf der Metalloberfläche vor.

Tabelle 3-6: Quantitative XPS-Analysen und Ag/Pd-Atomverhältnisse

Katalysator	Pd 3d _{5/2} [Atom-%]	Ag 3d _{5/2} [Atom-%]	$(Ag/Pd)_O$ [-]	$(Ag/Pd)_V$ [-]
A	0,07	0,25	3,57	5,32
B	0,09	0,11	1,22	2,23
C	0,07	0,06	0,86	0,41

Wie zuvor erwähnt, lassen die vorliegenden XPS-Untersuchungen keine Rückschlüsse auf die Ausbildung von Pd-Ag-Legierungen zu. Es wird jedoch davon ausgegangen, dass Pd-Ag-Legierungen vorhanden sind. Schließlich finden diverse Autoren in XRD-Untersuchungen an Pd-Ag-Katalysatoren mit Metallbeladungen im Prozentbereich feste Pd-Ag-Lösungen und Pd-Ag-Legierungen [11, 125, 149]. Diese Autoren führen ebenfalls XPS-Messungen durch, in denen sich wie beim Katalysator C deutliche Silberanreicherungen auf der Metalloberfläche nachweisen lassen (siehe Tabelle 3-7). Bei Zhang et al. [11] werden die Pd 3d_{5/2}- und Ag 3d_{5/2}-Bindungsenergien eines Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysators mit denen der monometallischen Pd/Al₂O₃- bzw. Ag/Al₂O₃-Proben verglichen und Unterschiede im Bereich von 0,0 bis -0,1 eV festgestellt. Im Gegensatz dazu weisen Praserthdam et al. [13] beim Vergleich der Pd 3d_{5/2}-Bindungsenergie eines Pd/Al₂O₃-Katalysators mit der eines Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysators eine ungewöhnlich hohe Verschiebung von 335,0 eV auf 334,0 eV nach. Dies führen die Autoren auf eine Veränderung des elektronischen Zustand des Palladiums im Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysator zurück, da die Pd 3d_{5/2}-Bindungsenergien von Pd⁰ und von PdO deutlich höher als 334,0 eV liegen (siehe Tabelle 3-5). Diese Änderung des elektronischen Zustands von Palladium wird mit der Ausbildung einer festen Pd-Ag-Lösung oder einer Pd-Ag-Legierung begründet. Da allerdings kein Vergleich der Ag 3d_{5/2}-Bindungsenergien mit dem Katalysatorsystem Ag/Al₂O₃ erfolgt, liegt auch kein endgültiger Beweis für einen Ligandeneffekt zwischen Palladium und Silber vor (siehe Kapitel 2.3.2). Lamb et al. [125] weisen an einem Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysator Verschiebungen der Pd 3d_{5/2}- und Ag 3d_{5/2}-Bindungsenergie von -0,7 eV bzw. -0,6 eV nach, wobei als Vergleichsgrößen die tabellierten Bindungsenergien für Pd⁰ und Ag⁰ herangezogen werden. Demnach lassen sich Unterschiede in den Verschiebungen der Bindungsenergien u. a. durch die verschiedenen Vergleichsgrößen begründen.

Tabelle 3-7: Literaturangaben über Ag/Pd-Atomverhältnisse

Referenz	(Ag/Pd) _O [-]	(Ag/Pd) _V [-]
[11]	9,00	2,00
[125]	1,51	0,80
[149]	2,10	0,80
Katalysator C	0,86	0,41

Die Untersuchungen von Yi [151] zeigen, dass Pd-Au-Legierungen nur zwischen 500 und 800 °C eine stabile Zusammensetzung besitzen. Dabei reichert sich Gold auf der Metallober-

fläche mit einem Atomverhältnis von $(Au/Pd)_O = 4$ an, während das Volumenverhältnis $(Au/Pd)_V = 1$ beträgt. Nascente et al. [152] weisen bei der Untersuchung verschiedener Pd-Au-Legierungen Verschiebungen der Pd $3d_{5/2}$ -Bindungsenergie von $-0,1$ bis $-0,4$ eV nach, während die Au $4f_{7/2}$ -Bindungsenergie um $-0,2$ bis $-0,5$ eV verschoben ist. Eine Anreicherung des Zweitmetalls auf der Metalloberfläche wird auch durch die XPS-Messungen von Guczi et al. [154] am System Pd-Cu gefunden. Allerdings lassen sich Pd-Cu-Legierungen erst dann durch Verschiebungen der Cu $2p_{3/2}$ -Bindungsenergie nachweisen, wenn oberhalb von 500 °C thermisch nachbehandelt worden ist [153]. Dabei tritt die maximale Verschiebung der Cu $2p_{3/2}$ -Bindungsenergie bei 1200 °C auf und beträgt $-0,5$ eV. Im Temperaturbereich zwischen 20 und 1200 °C ist jedoch keine Änderung der Pd $3d_{5/2}$ -Bindungsenergie nachweisbar. In den hier dargestellten Untersuchungen der Systeme Pd-Ag, Pd-Au und Pd-Cu besitzt der Ensembleeffekt gegenüber dem Ligandeneffekt immer die größere Bedeutung [11, 150, 154]. Die in den XPS-Messungen ermittelten Verschiebungen der Bindungsenergien von Palladium sowie der Zweitmetalle Silber, Gold oder Kupfer sind gering und lassen sich nicht immer nur auf eine Legierungsbildung zurückführen (siehe zuvor). Außerdem finden deutliche Anreicherungen der Zweitmetalle auf der Metalloberfläche statt, wodurch die Pd-Metalloberfläche teilweise abgedeckt wird (Inselbildung). Eine Einordnung der XPS-Untersuchungen an den Katalysatoren A und B in die Ergebnisse anderer Autoren ist nicht möglich, weil weder eine Anreicherung des Zweitmetalls auf der Metalloberfläche noch eine Verschiebung zu niedrigeren Pd $3d_{5/2}$ -Bindungsenergien auftritt. Dadurch sind auch keine Rückschlüsse möglich, ob bei den Katalysatoren A und B der Ensemble- oder der Ligandeneffekt stärker ausgeprägt ist. Die Ergebnisse von Zhang et al. [11] stimmen jedoch tendenziell gut mit denen des Katalysators C überein, da sich keine signifikanten Verschiebungen der Bindungsenergien und deutliche Silberanreicherungen auf der Metalloberfläche nachweisen lassen.

3.2 Versuchsanlage für die katalytischen Untersuchungen

Die Experimente werden in einer kontinuierlich betriebenen Versuchsanlage unter stationären Bedingungen durchgeführt. Die Anlage kann bis zu einem Druck von 200 bar arbeiten. Ein Fliessschema der Versuchsanlage ist in Abbildung 3-13 gegeben. In den katalytischen Untersuchungen werden drei Versuchsgase eingesetzt. Diese Versuchsgase sind Prüfgase der Klasse 1 und werden von der Linde AG geliefert. Die Zusammensetzungen der Prüfgase sind in Tabelle 3-8 angegeben. In jedem der drei Versuchsgase ist 1 Vol.-% Propan als innerer Standard für die Gaschromatographie enthalten.

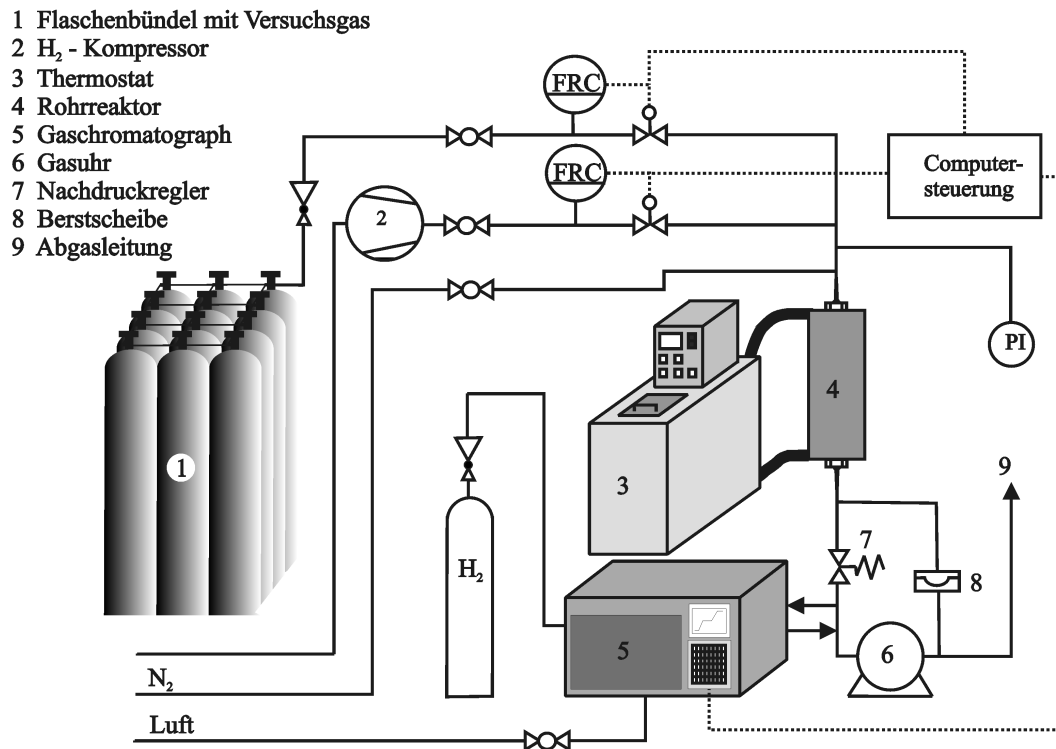


Abbildung 3-13: Versuchsanlage

Tabelle 3-8: Zusammensetzung der Versuchsgase (relative Abweichungen $\pm 1\%$)

Konzentration [Vol.-%]	Argon	Wasserstoff	Acetylen	Ethylen	Propan
1. Versuchsgas	67,0	1,0	1,0	30,0	1,0
2. Versuchsgas	66,6	1,4			
3. Versuchsgas	66,0	2,0			

Stickstoff mit einer Qualität von 7.0 und Wasserstoff mit einer Qualität von 6.0 werden über das Leuna-Werksnetz bezogen. Der Stickstoff, der Wasserstoff und das Messgas werden über Strömungsregler der Firma Bronkhorst in den Versuchsreaktor gefördert (siehe Tabelle 3-9). Der Strömungsregler zur Dosierung der Versuchsgase ist für 100 Vol.-% Argon ausgelegt und muss daher kalibriert werden. Dabei wird eine Gasuhr verwendet (siehe Abbildung 3-13).

Tabelle 3-9: Auslegungsparameter der Strömungsregler (* bezogen auf 21 °C)

Typ	$\dot{V}_G^{max} \text{ * [l} \cdot \text{h}^{-1}]$	$p^{max} \text{ * [bar]}$	Gasart	Zulässige Druckdifferenz
F-201-FB-11-V	100	100	N ₂	0,8 bar
F-231M-FB-11-V	100	600	H ₂	240 bar
F-201C-FB-11-V	200	100	Ar	7 bar

Die katalytischen Untersuchungen erfolgen in dem in Abbildung 3-14 schematisch dargestellten Rohrreaktor aus Edelstahl (Typ S316). Dieser Laborreaktor besitzt einen Innendurchmesser von $25,5\text{ mm}$, eine Wandstärke von $12,75\text{ mm}$ und eine maximale Katalysatorfüllhöhe von 230 mm . Die Temperierung des Laborreaktors erfolgt über einen Heizmantel, der passgenau für den Reaktor angefertigt worden ist. Die Eintrittstemperatur in die Katalysatorschüttung lässt sich über einen Thermostaten zwischen 20 und $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ einstellen. Das Heizmedium ist ein Wasser-Ethylenglykol-Gemisch. Im Zentrum der Katalysatorschüttung befindet sich ein Thermoelement, das über acht axial angeordnete Messstellen verfügt. Das Gas tritt von oben in den Reaktor ein und wird von einem Strömungsverteiler mit drei Düsen über den Reaktorquerschnitt verteilt. Zur Einstellung der Eintrittstemperatur in die Katalysatorschüttung durchläuft das Gas eine 104 mm lange Einlaufzone. In der Einlaufzone sind $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Kugeln mit einem Durchmesser von ca. 2 mm angeordnet. Nach dieser Einlaufzone schließen sich die fünf Katalysatorschichten an, die mit 85 ml Inertmaterial verdünnt sind. Als Inertmaterial werden ebenfalls $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Kugeln verwendet. Die Katalysatorschichten sind so angeordnet, dass im Zentrum jeder Katalysatorschicht eine Temperaturmessung erfolgt. Der Reaktordruck wird über ein federbelastetes Membranventil eingestellt. Nach dem Verlassen des Versuchsreaktors wird das Gas auf Normaldruck entspannt. Im Niederdruckbereich erfolgt eine gaschromatographische Analyse des Reaktionsproduktes. Der Volumenstrom des Gases wird mit einer Gasuhr gemessen. Bei Veränderung der Versuchsbedingungen oder beim Versuchstart wird nach ca. 90 min ein stationärer Zustand erreicht. Aus diesem Grund erfolgen Probenahmen im Abstand von 90 min .

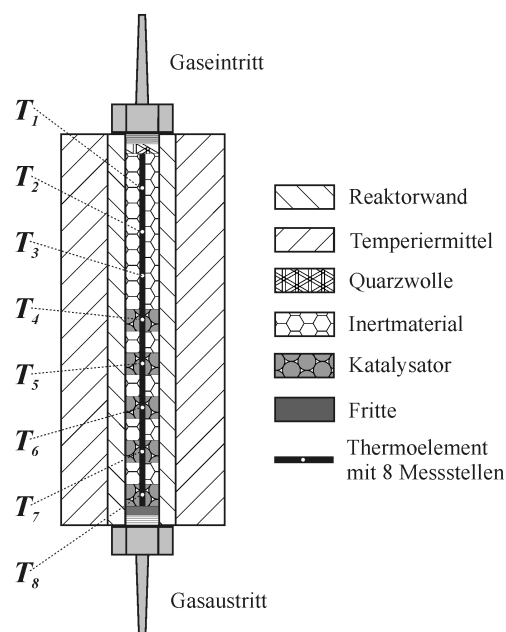


Abbildung 3-14: Laborreaktor

Die Probennahme erfolgt über das in Abbildung 3-15 schematisch dargestellte Probennahmeventil, das über sechs Anschlüsse verfügt. Zwei dieser Anschlüsse sind über eine Probenschleife mit einem Volumen von $250\ \mu\text{l}$ verbunden. Im Zustand A strömt das Reaktionsprodukt durch die Probenschleife, während das Trägergas zum Gaschromatographen (GC) fließt. Im Falle der Probennahme wird das Ventil um 60° nach rechts in den Zustand B gedreht und der Weg für das Trägergas in die Probenschleife freigegeben. Daher erfolgt im Zustand B der Probentransport zum Einlass des GC. Nach einer Dosierzeit von drei Sekunden wird das Probennahmeventil in den Zustand A zurückgeschaltet.

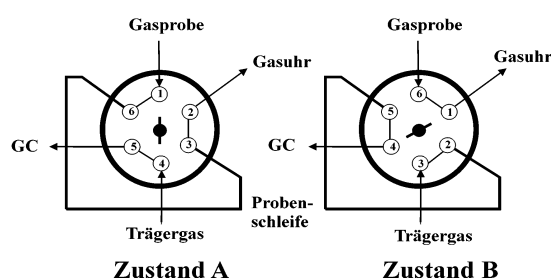


Abbildung 3-15: Zustände des 6-Wege-Probennahmeventils

Die Gasanalyse erfolgt mit dem GC „HP 6890“ der Firma Agilent Technologies. Die Analysenbedingungen sind in Tabelle 3-10 zusammengestellt.

Tabelle 3-10: Analysenbedingungen des GC

Einlass	Trägergas	Wasserstoff
	Trägergasstrom	$822\ \text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$
	Splitt-Verhältnis	1 : 250
	Temperatur	$60\ ^\circ\text{C}$
Trennsäule	Typ	Kapillarsäule HP PLOT
	Länge	$50\ \text{m}$
	Durchmesser	$320\ \mu\text{m}$
	Filmdicke	$8\ \mu\text{m}$
	stationäre Phase	Al_2O_3 „S“ deactivated
Temperaturprogramm	$2\ \text{min}$	$60\ ^\circ\text{C}$
	$30\ ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$200\ ^\circ\text{C}$
Druckrampe	$2\ \text{min}$	$94\ \text{kPa}$
	$5\ \text{kPa} \cdot \text{min}^{-1}$	$185\ \text{kPa}$
Detektor	Typ	FID
	Temperatur	$250\ ^\circ\text{C}$

Die gemessenen Signale des Detektors werden digitalisiert und über eine Schnittstellenkarte an einen PC übermittelt. Die digitalen Daten werden an die Software „Chemstation“ übergeben, welche die Signale aufzeichnet und integriert. Die Zuordnung der Signale erfolgt über die Retentionszeiten der Komponenten, die in Tabelle 3-11 angegeben sind.

Tabelle 3-11: Retentionszeiten der Komponenten des Gasgemisches

Komponente	Retentionszeit [min]	Komponente	Retentionszeit [min]
Ethan	1,98	Acetylen (Ethin)	5,2
Ethylen (Ethen)	2,5	trans-2-Buten	5,7
Propan	3,2	1-Buten	5,8
i-Butan	4,4	cis-2-Buten	6,1
n-Butan	4,8	1,3-Butadien	6,7

Es ergibt sich ein Chromatogramm, wie es in Abbildung 3-16 dargestellt ist.

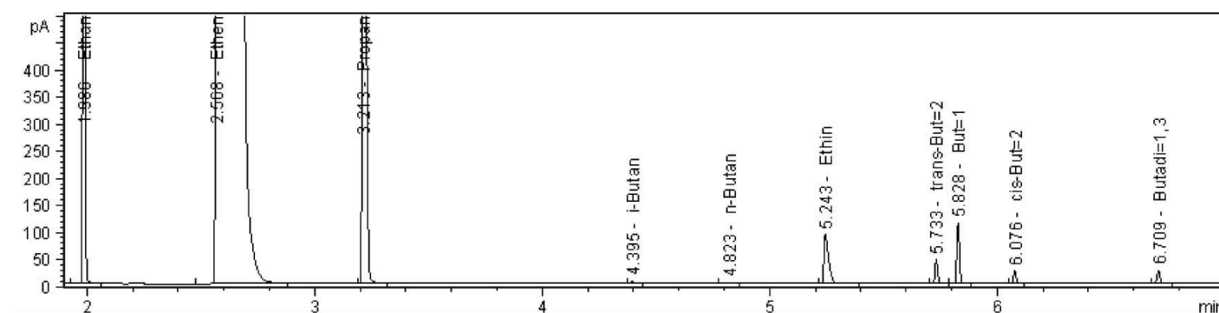


Abbildung 3-16: Exemplarisches Chromatogramm

Die GC-Signale der Kohlenwasserstoffe werden nicht kalibriert. Druckschwankungen in der Versuchsanlage im Bereich von 0,1 bar verursachen, dass die Probenschleife mit unterschiedlichen Gasvolumina gefüllt wird. Aus diesem Grund erfolgt eine 100 %-Normierung der Signale, bei der die Signalflächen A_i^{Sig} mit den substanzspezifischen Korrekturfaktoren f_i für einen Flammenionisationsdetektor (FID) über Gleichung (3.2.1) in Massenanteile g_i umgerechnet werden. Die Eingangskonzentrationen von Argon g_{Ar}^0 und Wasserstoff $g_{H_2}^0$ werden vom Analysenzertifikat der Versuchsgase übernommen, weil sich diese Komponenten nicht durch einen FID nachweisen lassen. Es wird mit konstanten Wasserstoff- und Argonmassenanteilen gerechnet, da der relative Fehler aufgrund der geringen Konzentration und des niedrigen Molekulargewichtes von Wasserstoff kleiner als 1 % ist bzw. Argon ein Inertgas ist. Die Faktoren f_i sind

relative Korrekturfaktoren, die nach Leibnitz und Struppe [73] vom C/H-Molverhältnis und vom Molgewicht der Komponenten abhängig sind. Die Korrekturfaktoren für die analysierten Komponenten werden in Tabelle 3-12 angegeben. Dabei ist Acetylen die Bezugskomponente und besitzt einen Korrekturfaktor von $f_A = 1$. Die ermittelten Massenanteile werden nach Gleichung (3.2.2) in Moldurchsätze und mit Gleichung (3.2.3) in Molanteile umgerechnet. Die Molanteile von Wasserstoff und Ethylen am Reaktorausstritt werden nicht gemessen sondern aus den Molanteilen am Reaktoreintritt und den Molbilanzen in Gleichung (2.4.4) bzw. (2.4.5) berechnet.

$$g_i = \frac{A_i^{Sig} \cdot f_i}{\sum A_i^{Sig} \cdot f_i} \cdot (1 - g_{Ar}^0 - g_{H_2}^0) \quad (3.2.1)$$

$$\dot{n}_i = \frac{g_i \cdot \dot{m}}{M_i} \quad (3.2.2)$$

$$x_i = \frac{\dot{n}_i}{\sum \dot{n}_i} \quad (3.2.3)$$

Tabelle 3-12: Substanzspezifische Korrekturfaktoren [73]

Komponente	f_i	Komponente	f_i	Komponente	f_i
Ethan	1,154	Acetylen (Ethin)	1,000	i-Butan	1,077
Ethylen (Ethen)	1,077	trans-/cis-2-Buten	1,077	n-Butan	1,077
Propan	1,128	1-Buten	1,077	1,3-Butadien	1,038

Der Acetylenumsatz sowie die Ausbeuten von Ethylen, Ethan und Buten werden über die Gleichungen (3.2.4) bis (3.2.7) berechnet.

$$X_A = \left(1 - \frac{x_A}{x_A^0} \right) \cdot 100 \% \quad (3.2.4)$$

$$Y_{Ey} = \frac{x_{Ey} - x_{Ey}^0}{x_A^0} \cdot 100 \% \quad (3.2.5)$$

$$Y_{Ea} = \frac{x_{Ea} - x_{Ea}^0}{x_A^0} \cdot 100 \% \quad (3.2.6)$$

$$Y_B = \frac{2 \cdot (x_B - x_B^0)}{x_A^0} \cdot 100 \% \quad (3.2.7)$$

Bei der Ermittlung der Selektivität zu Ethylen gibt es verschiedene Möglichkeiten. Die einfachste Möglichkeit ist die in Gleichung (3.2.8) dargestellte Berechnung aus der Ethylenausbeute und dem Acetylenumsatz. Diese Berechnung ist nach Osswald [74] jedoch sehr fehlerbehaftet. Ein Grund dafür ist, dass die Ethylenausbeute gaschromatographisch nicht exakt verfolgt werden kann. Das GC-Signal des Ethylens ist deutlich größer und breiter als das der anderen Komponenten (siehe Abbildung 3-16). Eine durch Hydrierung des Acetylen bzw. durch Hydrierung des Ethylens hervorgerufene kleine Änderung des Ethylensignals lässt sich daher nur ungenau erfassen. Gleichung (3.2.8) ist außerdem fehlerbehaftet, da die Änderung der hohen Ethylenkonzentration mit der Änderung der geringen Acetylenkonzentration zueinander ins Verhältnis gesetzt wird. Aus den zuvor genannten beiden Gründen wird eine andere Berechnungsmöglichkeit für die Ethylenselektivität angewendet, die sich aus dem Reaktionsschema in Abbildung 2-8 ableiten lässt. Demnach setzt sich der Acetylenumsatz gemäß Gleichung (3.2.9) aus der Ethylenausbeute Y_{Ey} , der Ethanausbeute Y_{Ea} und der Butenausbeute Y_B zusammen. Durch Umstellen von Gleichung (3.2.9) nach der Ethylenausbeute und dem Einsetzen in Gleichung (3.2.8) wird Gleichung (3.2.10) als weitere Berechnungsmöglichkeit für die Ethylenselektivität erhalten. Damit lässt sich die Selektivität zu Ethylen vollständig aus den Schlüsselkomponenten Acetylen, Ethan und Buten berechnen. Diese Berechnung ist weniger fehlerbehaftet als Gleichung (3.2.8), weil die Schlüsselkomponenten in einem ähnlichen Konzentrationsbereich vorliegen und Konzentrationsänderungen der Schlüsselkomponenten messtechnisch genauer erfasst werden können als die Änderung der Ethylenkonzentration.

$$S = S_{Ey} = \frac{Y_{Ey}}{X_A} \cdot 100\% = \frac{x_{Ey} - x_{Ey}^0}{x_A^0 - x_A} \cdot 100\% \quad (3.2.8)$$

$$X_A = Y_{Ey} + Y_{Ea} + Y_B \quad (3.2.9)$$

$$S = \frac{X_A - Y_{Ea} - Y_B}{X_A} \cdot 100\% = \left[1 - \frac{(x_{Ea} - x_{Ea}^0) - 2 \cdot (x_B - x_B^0)}{x_A^0 - x_A} \right] \cdot 100\% \quad (3.2.10)$$

Die Selektivität zu Ethan und Buten werden mit Gleichung (3.2.11) bzw. (3.2.12) berechnet.

$$S_{Ea} = \frac{Y_{Ea}}{X_A} \cdot 100\% = \frac{x_{Ea} - x_{Ea}^0}{x_A^0 - x_A} \cdot 100\% \quad (3.2.11)$$

$$S_B = \frac{Y_B}{X_A} \cdot 100\% = \frac{2 \cdot (x_B - x_B^0)}{x_A^0 - x_A} \cdot 100\% \quad (3.2.12)$$

Die Berechnung der mittleren Temperatur \bar{T} darf über das in Gleichung (3.2.13) angegebene arithmetische Mittel der Temperaturen in den fünf Katalysatorschichten erfolgen, weil der maximale Temperaturgradient im Versuchsreaktor mit 5 °C niedrig ausfällt.

$$\bar{T} = \frac{T_4 + T_5 + T_6 + T_7 + T_8}{5} \quad (3.2.13)$$

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Experimente zur C₂-tail end-Selektivhydrierung

4.1.1 Stabilitätsuntersuchungen

C₂-tail end-Selektivhydrierkatalysatoren besitzen in technischen Reaktoren Zykluszeiten von ungefähr einem halben Jahr. Daher sind Stabilitätsuntersuchungen zur Bewertung der Katalysatorperformance notwendig.

Die Deaktivierung des Katalysators läuft im technischen Reaktor aufgrund des niedrigen Wasserstoff-Acetylen-Molverhältnisses bevorzugt im ersten Katalysatorbett ab (siehe Kapitel 2.2). Deshalb orientieren sich die Versuchsparameter in den Stabilitätsuntersuchungen an den Betriebsbedingungen des ersten Katalysatorbettes. Zunächst werden in dem in Abbildung 3-14 dargestellten Laborreaktor Kurzzeittests durchgeführt. Danach erfolgen Langzeittests mit den Katalysatoren, die im Kurzzeittest eine gute Performance aufweisen. Die Versuchsparameter von Kurz- und Langzeittest sind identisch und in Tabelle 4-1 zusammengestellt. Die Temperatur wird so eingeregelt, dass immer ein Acetylenumsatz von ca. 70 % vorliegt. Als Bewertungskriterien gelten die Aktivität, die Selektivität zu Ethylen und die Stabilität des Katalysators. Dabei wird die Katalysatoraktivität mit der mittleren Temperatur charakterisiert. Die Bewertung der Stabilität beinhaltet den zeitlichen Verlauf von Aktivität und Selektivität der Katalysatoren. Die Kurzzeittests haben eine Versuchsdauer von 60 h. Die dabei gemessenen Verläufe der mittleren Temperaturen und der Selektivitäten sind für die Katalysatoren A, B, C und D in Abbildung 4-1 bzw. Abbildung 4-2 dargestellt. Die Katalysatoren A, B und C besitzen im 60-stündigen Kurzzeittest eine höhere Stabilität als der Katalysator D. Beim Katalysator D muss die Temperatur nach ca. 40 h stark angehoben werden. Die Selektivität sinkt bereits nach 10 h ab und erreicht am Ende des Testes Werte im Bereich von 20 %. Das Anheben der Temperatur und das Absinken der Selektivität sind als Signal für die einsetzende Deaktivierung des Katalysators zu werten. Daher ist das Katalysatorsystem Pd-Ag/Al₂O₃ besser für die C₂-tail end-Selektivhydrierung geeignet als das System Pd/Al₂O₃. Die mittlere Temperatur ist bei den Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysatoren A, B und C über die gesamten 60 h konstant. Die

Selektivität sinkt bei den Katalysatoren A und B innerhalb der 60 h ab, während sie beim Katalysator C konstant ist.

Tabelle 4-1: Versuchsbedingungen bei den Stabilitätsuntersuchungen

Parameter		Gaszusammensetzung [Vol.-%]	
Katalysator [ml]	15	Acetylen	1,0
Inertmaterial [ml]	85	Wasserstoff	1,4
Gasstrom [$l \cdot h^{-1}$]	60	Propan	1,0
Druck [bar]	10	Ethylen	30,0
Acetylenumsatz [%]	70	Argon	66,6

Für eine abschließende Bewertung der Langzeitstabilität ist eine Testdauer von 60 h jedoch zu kurz. Deshalb werden Langzeituntersuchungen durchgeführt, in denen die Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysatoren A, B und C bis zu 500 h getestet werden. Die dabei gemessenen mittleren Temperaturen \bar{T} und Selektivitäten zu Ethylen S sind in Abbildung 4-3 bzw. Abbildung 4-4 dargestellt.

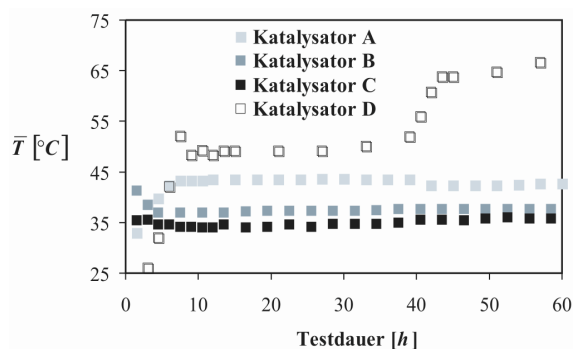


Abbildung 4-1: mittlere Temperatur im 60 h - Test

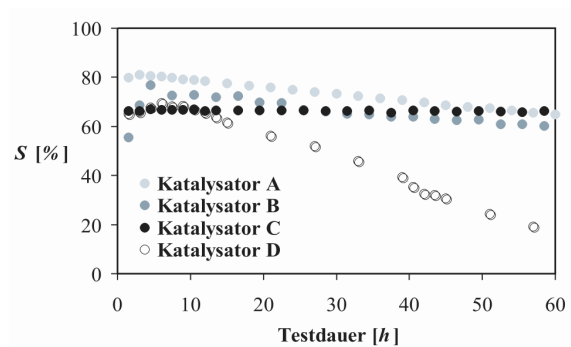


Abbildung 4-2: Selektivität im 60 h - Test

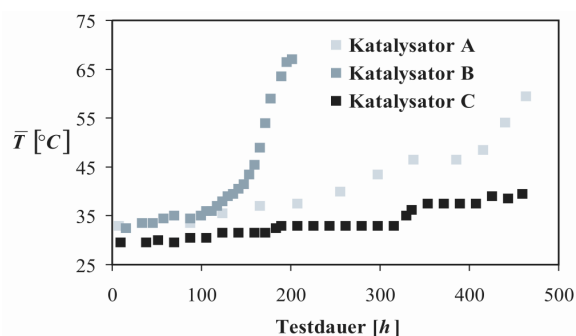


Abbildung 4-3: mittlere Temperatur im Langzeittest

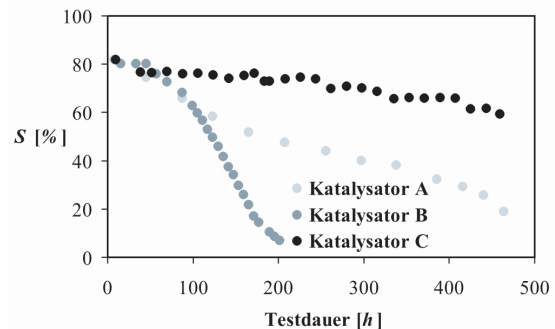


Abbildung 4-4: Selektivität im Langzeittest

Unterschiede in der Langzeitstabilität von Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysatoren treten erst ab einer Testdauer > 100 h auf. Dann zeigt sich, dass der Katalysator C die beste Performance besitzt. Das zweitbeste Ergebnis wird mit dem Katalysator A erzielt. Der Katalysator B weist die schnellste Deaktivierung auf. Demnach eignet sich der Katalysator C unter den hier getesteten Katalysatoren am besten für den Einsatz in einer großtechnisch durchgeführten C₂-tail end-Selektivhydrierung.

Die beste Performance des Katalysators C im Langzeittest lässt sich über die Katalysatorzusammensetzung, die Dispersitätsmessungen, die XPS-Analysen, die Kohlenstoffablagerungen und über die ESMA-Untersuchungen begründen. Der Katalysator C besitzt unter den drei Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysatoren das kleinste Ag/Pd-Atomverhältnis im Kristallitvolumen. Silber ist dabei im Unterschuss vorhanden. Weiterhin wird in den XPS-Messungen nur am Katalysator C eine Silberanreicherung auf der Kristallitoberfläche nachgewiesen, während bei den Katalysatoren A und B eine Silberverarmung vorliegt. Obwohl Katalysator C die geringste Silberkonzentration aufweist, wird an diesem Muster mit $0,09 \mu\text{mol}_{\text{CO}}/\text{g}_{\text{Kat}}$ die kleinste CO-Chemisorption gemessen. Bei den Katalysatoren A und B liegt bei gleicher Pd-Konzentration ein deutlicher Silberüberschuss vor, wobei jedoch die CO-Chemisorptionswerte mit 0,39 bzw. $0,45 \mu\text{mol}_{\text{CO}}/\text{g}_{\text{Kat}}$ erheblich höher sind als beim Katalysator C. Aufgrund vergleichbarer mittlerer Kristallitgrößen lässt sich schlussfolgern, dass beim Katalysator C ein stärkerer Verdünnungseffekt durch das Silber hervorgerufen wird als bei den Katalysatoren A und B. Es wird angenommen, dass das Silber in den Katalysatoren A und B nicht ausschließlich zur Verdünnung der Pd-Oberfläche beiträgt, sondern auch in separaten Kristalliten mit ähnlicher Größe wie die Pd-Ag-Kristallite vorliegt. Diese Schlussfolgerung wird durch die ESMA-Messungen bestätigt, weil Silber bei den Katalysatoren A und B auch dort vorhanden ist, wo sich kein Palladium befindet. Dagegen tritt beim Katalysator C Silber vorwiegend dort auf, wo auch Palladium gefunden wird. Der Verdünnungseffekt wird experimentell durch den Vergleich der CO-Chemisorptionen des Pd/Al₂O₃-Katalysator D ($0,65 \mu\text{mol}_{\text{CO}}/\text{g}_{\text{Kat}}$) mit denen der bimetalischen Katalysatoren A, B und C gestützt. Demnach chemisorbiert der Katalysator C nur ca. 14 % der CO-Menge des monometallischen Katalysators D. Dagegen chemisorbieren die Katalysatoren A und B mit 60 bzw. 69 % der CO-Menge des monometallischen Katalysators D deutlich mehr als der Katalysator C. Dieses Ergebnis ist durch die Annahme interpretierbar, dass die auf der Kristallitoberfläche befindlichen Pd-Atome teilweise durch Silber ersetzt werden. Dadurch verringert sich die Anzahl benachbarter Pd-Oberflächenatome. Als Folge werden weniger Acetylenmoleküle dissoziativ adsorbiert, wodurch sich weniger Nebenprodukte wie Ethan und Oligomere bilden. Die verminderte Oligomerenbildung bewirkt wieder-

um, dass weniger Koks entsteht und auf dem Träger des Katalysators C abgelagert wird (siehe Kapitel 2.4.4 und 4.1.2). Durch das Anwachsen der Koksablagerungen werden allmählich auch Teile der Pd-Oberfläche abgedeckt, was in einer Deaktivierung des Katalysators resultiert. Durch die geringeren Koksablagerungen auf dem Katalysator C bleibt die Hydrieraktivität des Palladiums länger erhalten, was eine geringere Anhebung der Temperatur im Langzeittest zur Folge hat. Der Katalysator C besitzt daher die höchste Aktivität im Langzeittest. Die geringste Selektivitätsabnahme weist der Katalysator C aufgrund der geringen Koksablagerungen und der Verdünnung der Pd-Oberfläche auf. Der durch Silber hervorgerufene Verdünnungseffekt und die geringeren Koksablagerungen bewirken, dass weniger Wasserstoff am Palladium aktiviert, über den Spillover-Effekt zum Träger transportiert und mit Ethylen zu Ethan umgesetzt wird (siehe Kapitel 2.4.3). Weiterhin verstopfen die Poren des Katalysators C durch die geringeren Koksablagerungen langsamer. Infolgedessen reichert sich durch den Einfluss der Porendiffusion weniger Ethylen an, wodurch die Ethanbildung herabgesetzt wird.

4.1.2 Untersuchungen von gebrauchten Katalysatoren

Nach den Stabilitätstests werden das Kohlenstoffprofil, die Kohlenstoffkonzentration sowie die Natur und die Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffablagerungen der verbrauchten Katalysatoren untersucht. Die Katalysatoren werden in drei Schichten ausgebaut und vom Inertmaterial getrennt. Daher entsprechen diese Schichten der oberen, der mittleren und der unteren Katalysatorschicht im Laborreaktor.

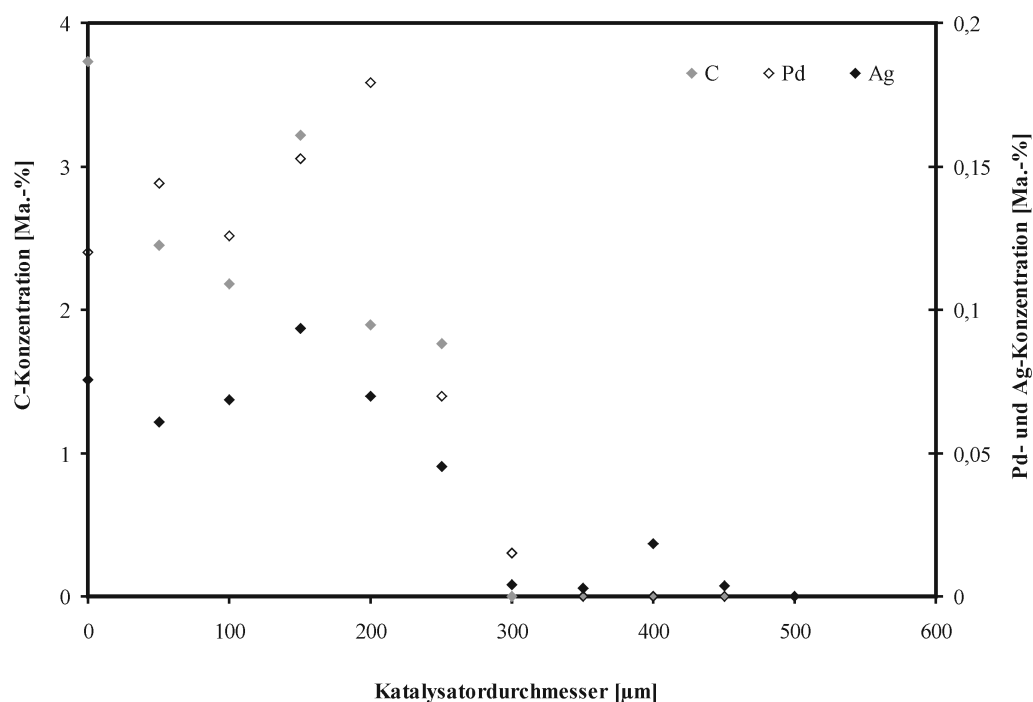


Abbildung 4-5: Elementverteilung vom ausgebauten Katalysator C

Die Messung des Kohlenstoffprofils erfolgt an einer Probe des ausgebauten Katalysators C aus der oberen Schicht im Laborreaktor. Mit der im Kapitel 3.1.4 beschriebenen Methode zur Bestimmung der Edelmetallverteilung mittels Elektronenstrahlmikroanalyse wird nun zusätzlich die Kohlenstoffkonzentration über dem Querschnitt des Katalysators C gemessen. Eine Bedampfung der Probe mit Kohlenstoff erfolgt daher nicht. Bei der Kohlenstoffanalyse wird ein energiedispersiver Detektor eingesetzt. Die Katalysatorprobe wird vor der Messung zwei Stunden in einem $3 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ Stickstoffstrom bei $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ behandelt. Dadurch lassen sich flüssige Kohlenwasserstoffe von der Katalysatoroberfläche verdrängen, welche die Mikrosonde sonst irreparabel schädigen. Das Ergebnis der Messung ist in Abbildung 4-5 dargestellt. Der Kohlenstoff hat eine ähnliche Verteilung über dem Formling wie Palladium. Außerdem befinden sich die Maxima von Palladium und Kohlenstoff an der gleichen Stelle. Folglich findet die Bildung der oligomeren und polymeren Kohlenwasserstoffe am Palladium statt.

Von den drei ausgebauten Katalysatorschichten wird sowohl der Gesamtkohlenstoff als auch der stark gebundene oder fixierte Kohlenstoff gemessen. Bei der Bestimmung des fixierten Kohlenstoffs erfolgt zunächst eine thermische Behandlung des Katalysators bei $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ in einem $3 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ Stickstoffstrom, wodurch flüssige Kohlenwasserstoffe auf dem Katalysator mobilisiert werden. Für die Messung des Gesamtkohlenstoffs wird der unbehandelte Katalysator eingesetzt. Die Bestimmung der Kohlenstoffkonzentration erfolgt mit dem Analysator „CS 800“ der Firma ELTRA. Nach dem Mörsern wird ein Gramm der Probe mit 1,5 g Wolfram und 0,5 g Eisen versetzt, die als Katalysatoren für eine vollständige Verbrennung dienen. Im Induktionsofen des Kohlenstoffanalysators wird die Probe in einem $180 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ Sauerstoffstrom bei $1500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ verbrannt. Die Bestimmung der Konzentration des Verbrennungsproduktes CO_2 erfolgt mittels IR-Spektroskopie. Die Kohlenstoffkonzentrationen nach dem Kurz- und den Langzeittests sind in Tabelle 4-2 und Tabelle 4-3 zusammengestellt. Die gemessene Kohlenstoffkonzentration wird dazu verwendet, die in Gleichung (4.1.1) angegebene und auf die Testdauer t_{Test} bezogene spezifische Kohlenstoffablagerung $\dot{m}_{\text{C,Abl}}$ zu definieren. Die Werte für $\dot{m}_{\text{C,Abl}}$ sind ebenfalls in Tabelle 4-2 und Tabelle 4-3 angegeben und werden nach einigen Umformungen von Gleichung (4.1.1) mit Gleichung (4.1.2) berechnet. Diese Umformungen basieren auf den Annahmen, dass die Kohlenwasserstoffablagerung stationär und homogen abläuft sowie keine Änderung der BET-Oberfläche stattfindet. Daher lässt sich die mittlere Kohlenstoffmasse auf einem Katalysatorformling $\bar{m}_{\text{C,F}}$ in Gleichung (4.1.1) durch die Masse eines Formlings m_{F} und die mittlere Kohlenstoffkonzentration \bar{x}_{C} ersetzen. Außerdem wird für die BET-Oberfläche der aktiven Randschicht eines Formlings $A_{\text{BET,RS,F}}$ die Masse der aktiven Randschicht eines Formlings $m_{\text{RS,F}}$ und die gemessene BET-Oberfläche A_{BET} eingeführt.

$$\dot{m}_{C,Abl} = \frac{\bar{m}_{C,F}}{A_{BET,RS,F} \cdot t_{Test}} = \frac{\frac{\bar{x}_C \cdot m_F}{1 - \bar{x}_C}}{A_{BET} \cdot m_{RS,F} \cdot t_{Test}} \quad (4.1.1)$$

Für die in Gleichung (4.1.1) enthaltenen Massen m_F bzw. $m_{RS,F}$ werden die Volumen des Formlings V_F und der katalytisch aktiven Randschicht $V_{RS,F}$ sowie die Dichten ρ_F und $\rho_{RS,F}$ eingesetzt, wodurch sich Gleichung (4.1.2) ergibt. Die Dichten ρ_F und $\rho_{RS,F}$ sind aufgrund der geringen Metallbeladung als gleich zu betrachten und kürzen sich deshalb heraus. Die Volumen V_F und $V_{RS,F}$ werden mit den jeweiligen Katalysatorabmessungen ersetzt (siehe Abbildung 4-6). Außerdem kann gemäß Tabelle 3-1 $d_{Kat} = h_{Kat} = 4,5 \text{ mm}$ gesetzt werden.

$$\dot{m}_{C,Abl} = \frac{\frac{\bar{x}_C \cdot \rho_F \cdot V_F}{1 - \bar{x}_C}}{A_{BET} \cdot \rho_{RS,F} \cdot V_{RS,F} \cdot t_{Test}} = \frac{\frac{\bar{x}_C \cdot d_{Kat}^3}{1 - \bar{x}_C}}{A_{BET} \cdot [6 \cdot \bar{\delta} \cdot d_{Kat}^2 - 12 \cdot \bar{\delta}^2 \cdot d_{Kat} + 8 \cdot \bar{\delta}^3] \cdot t_{Test}} \quad (4.1.2)$$

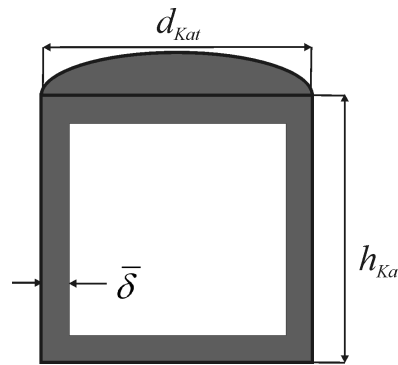


Abbildung 4-6: Katalysatorabmessungen an einem halbierten Katalysatorkorn mit der mittleren Breite der katalytisch aktiven Schicht $\bar{\delta}$ (siehe Tabelle 3-1)

Auf dem Katalysator C werden die niedrigsten spezifischen Kohlenstoffablagerungen $\dot{m}_{C,Abl}$ nachgewiesen. Die höchsten Werte besitzt nach dem Langzeittest der Katalysator B, der auch die schnellste Deaktivierung aufweist. Zwischen der Deaktivierung der Katalysatoren und den Kohlenstoffablagerungen besteht daher ein direkter Zusammenhang. Solch ein Zusammenhang ergibt sich allerdings nur dann, wenn die gemessene mittlere Kohlenstoffkonzentration \bar{x}_C entsprechend Gleichung (4.1.2) normiert wird. Diese These wird durch die Ergebnisse des 60 h - Tests gestützt, denn dort besitzt der Katalysator D die schnellste Deaktivierung und die höchsten spezifischen Kohlenstoffablagerungen.

Tabelle 4-2: Kohlenstoffablagerungen im 60 h - Test

$x_C [-]$	Katalysator A		Katalysator B		Katalysator C		Katalysator D	
	gesamt	fixiert	gesamt	fixiert	gesamt	fixiert	gesamt	fixiert
oben	0,078	0,063	0,052	0,030	0,029	0,017	0,076	0,062
mittig	0,064	0,050	0,034	0,018	0,019	0,011	0,075	0,059
unten	0,047	0,038	0,028	0,016	0,011	0,006	0,069	0,059
$\dot{m}_{C,Abl} [\mu g_C \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}]$	90	71	221	122	79	45	310	250

Tabelle 4-3: Kohlenstoffablagerungen im Langzeittest

$x_C [-]$	Katalysator A		Katalysator B		Katalysator C	
	gesamt	fixiert	gesamt	fixiert	gesamt	fixiert
oben	0,207	0,165	0,077	0,053	0,069	0,055
mittig	0,199	0,157	0,056	0,042	0,061	0,051
unten	0,187	0,144	0,031	0,024	0,051	0,035
$t_{Test} [h]$	462		201		459	
$\dot{m}_{C,Abl} [\mu g_C \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}]$	43		97		32	

Mit TPD/TPO-Untersuchungen lassen sich Unterschiede in der Natur der Kohlenwasserstoffablagerungen herausarbeiten. Dabei wird das Desorptions- und Oxidationsverhalten der frischen und der gebrauchten Katalysatoren in einer Thermowaage untersucht. Durch eine temperaturprogrammierte Aufheizung können die Temperaturbereiche identifiziert werden, in denen Massenverluste auftreten. Am Ende der temperaturprogrammierten Aufheizung liegt der gesamte Massenverlust vor. Für eine Messung werden ca. 70 bis 90 mg zerkleinerter Katalysator auf den Probenhalter der Thermowaage überführt. Ein Glaskörper verschließt den Probenhalter im Messraum. Dann wird der Messraum mit Stickstoff inertisiert. Anschließend erfolgen das Einleiten der Gase und eine Aufheizung des Messraums bis auf 800 °C. Die Thermowaage arbeitet nach dem „Zero-Balance-Prinzip“. Bei Gewichtsverlust verändert sich die Neigung des Probenhalters, was durch zwei Stromspulen kompensiert wird. Dadurch verändert sich der Stromfluss durch diese Spulen, was ein Maß für den Gewichtsverlust der Probe ist. Die Katalysatoren A, B und C werden von 20 auf 800 °C in Luft, Stickstoff und Wasserstoff aufgeheizt. Dabei liegt die Aufheizgeschwindigkeit bei $5 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Die Temperatur wird im Gasraum über der Probe gemessen. An den frischen Katalysatoren erfolgen ausschließlich Untersuchungen mit Luft, während die gebrauchten Katalysatoren in Luft, Stickstoff und Wasserstoff untersucht werden. Die relativen Massenverluste der Katalysatoren A, B und C sind in Tabelle 4-4 zusammengestellt. Demnach lässt sich die Katalysatoroberfläche

durch eine thermische Behandlung in Stickstoff oder Wasserstoff nicht vollständig reinigen, da die relativen Massenverluste geringer als bei Behandlung in Luft sind.

Tabelle 4-4: relativer Massenverlust [%]

Katalysator A				Katalysator B				Katalysator C			
frisch	gebraucht			frisch	gebraucht			frisch	gebraucht		
Luft	Luft	N ₂	H ₂	Luft	Luft	N ₂	H ₂	Luft	Luft	N ₂	H ₂
1,04	23,94	22,13	20,26	0,25	7,48	7,22	6,97	1,19	6,98	6,65	6,54

Die Massenverluste werden in Form eines Derivativ-Thermogravimetrie-Signals (DTG-Signals) über der Desorptionstemperatur aufgetragen. Die DTG-Signale bei Aufheizung der frischen Katalysatoren A, B und C in Luft sind in Abbildung 4-7 dargestellt. Für die gebrauchten Katalysatoren A, B und C erfolgen die Darstellungen der DTG-Signale bei Aufheizung in Luft, Wasserstoff und Stickstoff in Abbildung 4-8 bis Abbildung 4-10.

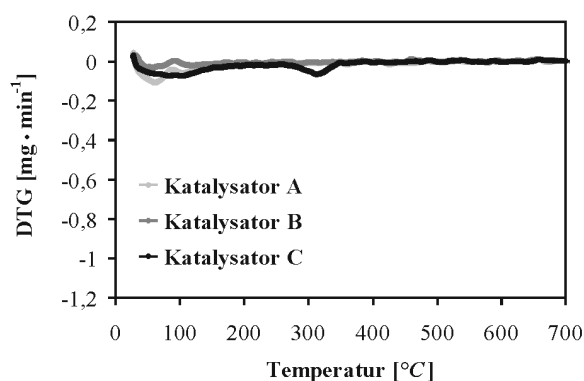


Abbildung 4-7: DTG-Signale bei Behandlung in Luft (frische Katalysatoren)

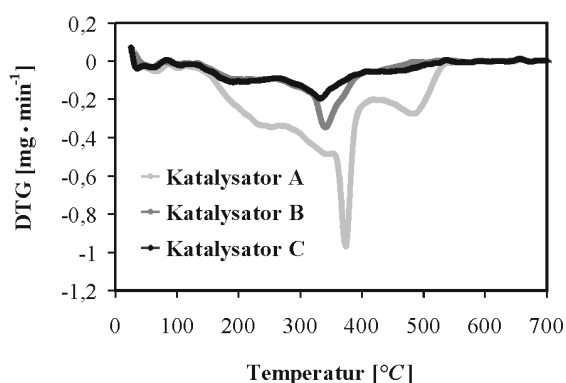


Abbildung 4-8: DTG-Signale bei Behandlung in Luft (gebrauchte Katalysatoren)

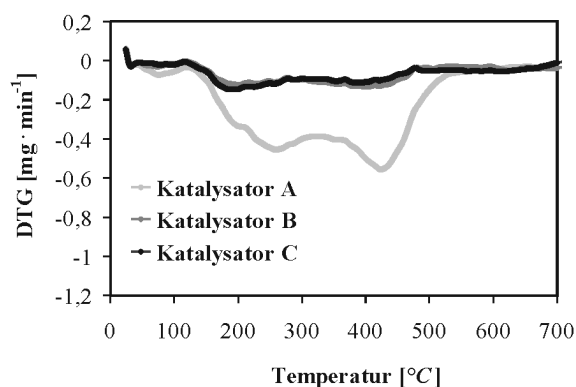


Abbildung 4-9: DTG-Signale bei Behandlung in N₂ (gebrauchte Katalysatoren)

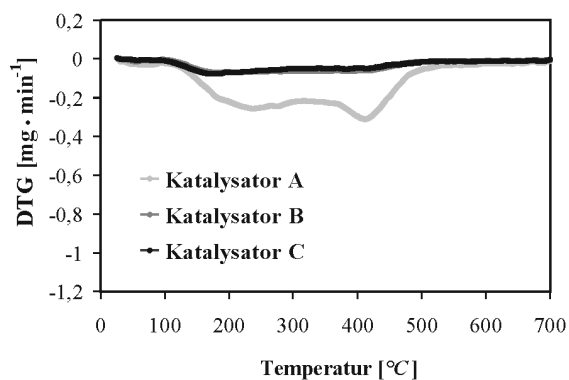


Abbildung 4-10: DTG-Signale bei Behandlung in H₂ (gebrauchte Katalysatoren)

Demzufolge können nur leichte und schwere Kohlenwasserstoffe durch eine thermische Behandlung in Stickstoff und Wasserstoff mobilisiert werden. Der Rest sind stark am Katalysator gebundene Kohlenwasserstoffablagerungen, die sich nur durch eine Reaktion mit dem Sauerstoff der Luft zu CO und CO₂ beseitigen lassen. Der entsprechende Massenverlust zwischen 420 und 520 °C tritt nur bei thermischer Behandlung der gebrauchten Katalysatoren in Luft auf. Infolgedessen lassen sich die DTG-Signale der gebrauchten Katalysatoren in Luft in folgende vier Bereiche unterteilen:

- 1) Verlust von Feuchtigkeit zwischen 40 und 100 °C
- 2) Mobilisierung leichter Kohlenwasserstoffablagerungen bei 180 bis 240 °C
- 3) Beseitigung von schweren Kohlenwasserstoffablagerungen zwischen 330 und 370 °C
- 4) Abbrand stark gebundener Kohlenstoffwasserstoffablagerungen bei 420 bis 520 °C

Der Verlust von Feuchtigkeit zwischen 40 und 100 °C tritt bei jeder Behandlung auf. Leichte und schwere Kohlenwasserstoffablagerungen können bei jeder Behandlung der gebrauchten Katalysatoren mobilisiert werden. Eine Unterscheidung von leichten und schweren Kohlenwasserstoffen lässt sich nur durch die unterschiedlichen Temperaturbereiche vornehmen. Der Gewichtsverlust bei Behandlung in Stickstoff oder Wasserstoff wird ausschließlich durch die Mobilisierung der abgelagerten Kohlenwasserstoffe herbeigeführt, denn in massenspektroskopischen Abgasanalysen lässt sich kein CO oder CO₂ nachweisen. Daher sind keine Sauerstoffspuren im Stickstoff oder gelöster Sauerstoff vorhanden, die einen Abbrand der Kohlenwasserstoffablagerungen verursachen. Die größeren Massenverluste des Katalysators A ergeben sich durch die dreifache Kohlenstoffkonzentration im Vergleich zu den Katalysatoren B und C (siehe Tabelle 4-3).

Das H/C-Molverhältnis der Kohlenwasserstoffablagerungen lässt sich durch eine Elementaranalyse bestimmen. Damit sind Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung der Ablagerungen möglich. Bei der Elementaranalyse werden die gebrauchten Katalysatoren aus der oberen Schicht im Laborreaktor zunächst bei 105 °C in Stickstoff getrocknet und danach in eine Verbrennungskammer überführt. In dieser Kammer liegen eine Temperatur von 950 °C und eine Sauerstoff-Helium-Atmosphäre vor. Durch Zündung einer Kapsel erfolgt die Verbrennung der Kohlenwasserstoffablagerungen zu CO₂, H₂O und NO_x bei Temperaturen bis 1100 °C. CO₂ und H₂O werden in zwei unterschiedlichen Adsorptionsfallen zurückgehalten. Die Stickoxidkonzentration wird sofort an einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) analysiert. Anschließend werden CO₂ und H₂O unterschiedlich schnell desorbiert und nacheinander am WLD analysiert. Aus den Signalen für CO₂, H₂O und NO_x werden über Eichkurven die Konzentrationen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestimmt. Aus der Koh-

lenstoff- und der Wasserstoffkonzentration lässt sich das H/C-Molverhältnis der Kohlenwasserstoffablagerungen berechnen, welches für die gebrauchten Katalysatoren A, B und C in Tabelle 4-5 dargestellt ist. Dieses H/C-Molverhältnis ist beim Katalysator B geringfügig niedriger als bei A und C. Die ermittelten H/C-Molverhältnisse von 1,6 bis 1,7 stimmen gut mit den Ergebnissen von Yajun et al. [48] und Larsson [50] überein, die für schwere Polymere H/C-Molverhältnisse von 1,9 bzw. 1,5 angeben. Weiterhin lässt sich aus dem Zahlenwert der H/C-Molverhältnisse schließen, dass die Ablagerungen hauptsächlich aus Olefinen und zyklischen Verbindungen bestehen.

Tabelle 4-5: H/C-Molverhältnis der abgelagerten Kohlenwasserstoffe

Katalysator	A	B	C
H/C-Molverhältnis [-]	1,69	1,61	1,72

4.1.3 Experimente zur Regenerationsfähigkeit

Liu et al. [21] beschreiben, dass bei der Regeneration von industriellen Pd/Al₂O₃-Katalysatoren ein Gemisch aus Luft und Dampf angewendet wird. Bei einer Regeneration mit ausschließlich Luft stellen sich sehr schnell Temperaturen oberhalb von 500 °C auf der Katalysatoroberfläche ein. In diesem Temperaturbereich können ungewollte Sinterungen der Pd-Kristallite bzw. ein ungewolltes Wandern des Silbers auftreten [20, 21]. Durch die Anwendung eines Dampf-Luft-Gemisches lassen sich Temperaturen von über 500 °C vermeiden, weil durch die hohe Wärmekapazität des Wassers ein Teil der Oxidationswärme aufgenommen wird. Bei einer regenerativen Behandlung mit ausschließlich Dampf lassen sich nicht alle Kohlenwasserstoffablagerungen von der Katalysatoroberfläche beseitigen. Die Katalysatoroberfläche ist erst nach dem Abbrennen kohlenstofffrei. Die in Tabelle 4-4 und Abbildung 4-8 dargestellten Ergebnisse der TPD/TPO-Untersuchungen belegen dieses Ergebnis. Erst nach dem Massenverlust bei einer thermischen Behandlung in Luft und ca. 500 °C liegt eine „saubere“ Katalysatoroberfläche vor. Bei der Regeneration von Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysatoren empfiehlt es sich, eine thermische Nachbehandlung mit Wasserstoff durchzuführen. Die Untersuchungen von Jin et al. [19] beweisen, dass sich dadurch höhere Ethylenausbeuten erreichen lassen. Zur Ermittlung der optimalen Regenerationsbedingungen soll überprüft werden

- welche Temperaturen bei der Wasserstoffbehandlung notwendig sind,
- welche Gasatmosphären sich als geeignet erweisen und
- wie häufig Regenerationen ohne signifikanten Performanceverlust möglich sind.

Tabelle 4-6: Regenerationsuntersuchungen

Behandlungs- schritt	Temperatur [°C]		Heizrate [°C · min ⁻¹]	Haltezeit [min]	Atmosphäre		Bemerkungen/ Unterschiede
	Anfang	Ende			Medium	[l · h ⁻¹]	
1	RT	150	35	0	Stickstoff	7,5	Spülen
2	150	400	20	0	Stickstoff Dampf	3,75 3,75	Spülen
3	400	475	2	100	Luft Dampf	3,75 3,75	Abbrennen
4	475	475	0	40	Stickstoff Wasserstoff	7,12 0,38	Abkühlen
5.1	475	350	Abkühlen Reduktion	Stickstoff Wasserstoff	7,12 0,38	1. Regeneration: $m_{Abl} = 1,05 \text{ g}$	
5.2		200	Abkühlen Reduktion	Stickstoff Wasserstoff	7,12 0,38	2. Regeneration: $m_{Abl} = 1,08 \text{ g}$	
5.3		120	Abkühlen Reduktion	Stickstoff Wasserstoff	7,12 0,38	3. Regeneration: $m_{Abl} = 1,15 \text{ g}$	
5.4		50	Abkühlen	Stickstoff	7,5	4. Regeneration: $m_{Abl} = 1,10 \text{ g}$	
5.5		120	Abkühlen Reduktion	Stickstoff Wasserstoff	7,12 0,38	5. Regeneration: $m_{Abl} = 1,12 \text{ g}$	
6	50 - 350	50	Abkühlen	Stickstoff	7,5	Spülen	
7	50	RT	Abkühlen	Stickstoff	0	Langzeittest	

Mit der gleichen Probe des Katalysators C werden fünf regenerative Behandlungen durchgeführt, die sich nur im Schritt 5 unterscheiden (siehe Tabelle 4-6). Nach jeder thermischen Nachbehandlung erfolgt ein Langzeittest im Laborreaktor unter den in Tabelle 4-1 aufgeführten Versuchsbedingungen. Der Katalysator wird nach jeder Regeneration und nach jedem Langzeittest gewogen, wobei sich eine Massenzunahme berechnen lässt. Diese Massenzunahme entspricht dem Gewicht der abgelagerten Kohlenwasserstoffe m_{Abl} , das ebenfalls für jeden Regenerationsversuch in Tabelle 4-6 angegeben ist. Im Anschluss an den letzten Langzeittest erfolgt eine weitere Regeneration des Katalysators, auf dem sich mit dem Kohlenstoffanalysator „CS 800“ kein Kohlenstoff nachweisen lässt. Daher wird angenommen, dass in allen Langzeittests ein Katalysator ohne Kohlenwasserstoffablagerungen eingesetzt worden ist. In den Langzeittests tritt ein Unterschied der mittleren Temperaturen von 3 °C auf, weswegen auf eine grafische Darstellung verzichtet wird. Die Verläufe der Selektivitäten sind in Abbildung 4-11 gegeben. Bei der Regeneration des Katalysators C mit einem Dampf-Luft-

Gemisch bei 475 °C kann die Katalysatoroberfläche von den gesamten Kohlenwasserstoffablagerungen befreit werden. Durch diese Regeneration wird eine Langzeitstabilität wie mit dem frischen Katalysator erreicht, wenn sich an die Behandlung in einem Dampf-Luft-Gemisch eine Reduktion im Wasserstoffstrom anschließt. Dabei ist eine Temperatur von 120 °C ausreichend, was die Untersuchungen von Jin et al. [19] bestätigen. Durch diese thermische Behandlung des Katalysators mit Wasserstoff werden die Metalloxide zu Pd^0 und Ag^0 reduziert. Beim Verzicht auf eine Nachreduktion sinkt die Selektivität im Langzeittest deutlich schneller ab, was der Selektivitätsverlauf nach der vierten Regeneration des Katalysators C in Abbildung 4-11 beweist. Wird der Katalysator ein fünftes Mal regeneriert und im Anschluss daran bei 120 °C reduziert, so lässt sich wiederum eine Langzeitstabilität wie mit dem frischen Katalysator erreichen. Somit kann der Katalysator C mindestens fünfmal ohne merklichen Verlust der Langzeitstabilität regeneriert werden.

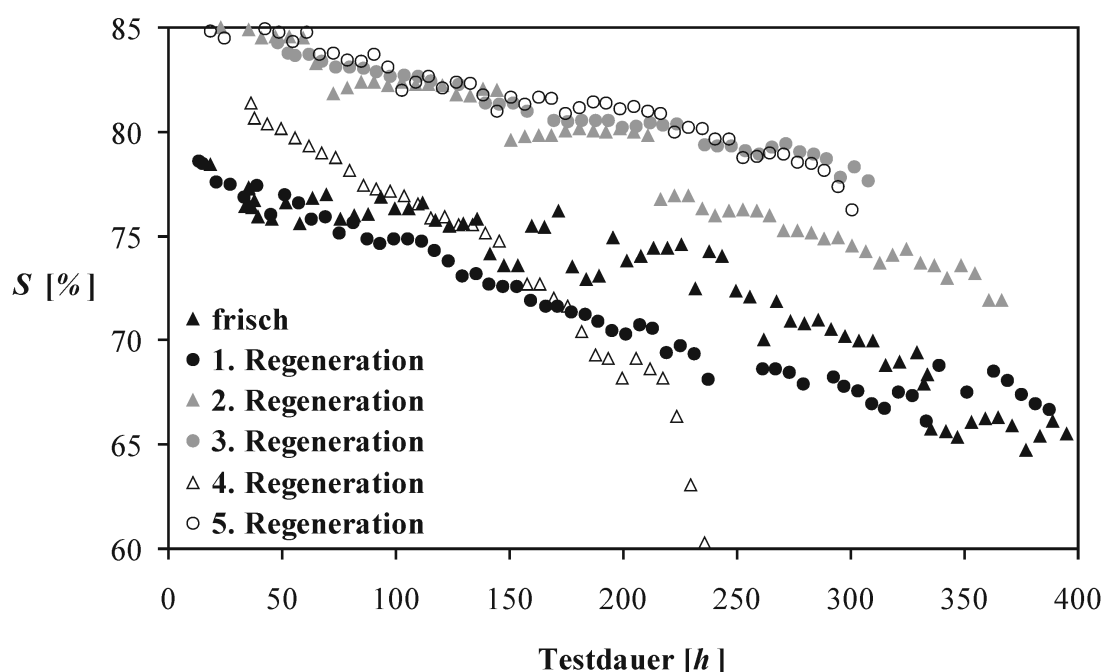


Abbildung 4-11: Selektivitäten zu Ethylen des frischen Katalysators C und nach den fünf Regenerationen

4.2 Kinetik der C_2 -tail end-Selektivhydrierung

4.2.1 Kinetische Untersuchungen

Die kinetischen Untersuchungen werden mit dem Katalysator C durchgeführt, weil dieser die höchste Langzeitstabilität besitzt und mehrfach regenerierbar ist (siehe zuvor).

In regelmäßigen Abständen erfolgen Versuche ohne Katalysator, wodurch sich die Hydrieraktivität des Inertmaterials und wandkatalytische Einflüsse ausschließen lassen. Beim Test auf

Repräsentanz der Katalysatormasse wird die Stoffänderungsgeschwindigkeit von Acetylen R_A in Abhängigkeit der Katalysatormasse m_{Kat} bei gleicher Katalysatorbelastung $GHSV$ untersucht. Dabei erfolgt eine Variation der Katalysatormasse zwischen 2,55 und 25,5 g bzw. eine Variation des Katalysatorvolumens zwischen 3 und 30 ml. Gemäß Abbildung 4-12 besteht keine Abhängigkeit der Stoffänderungsgeschwindigkeit des Acetylens von der Katalysatormasse. Daher kann die Masse des Katalysators in den kinetischen Untersuchungen zwischen 2,55 und 25,5 g betragen.

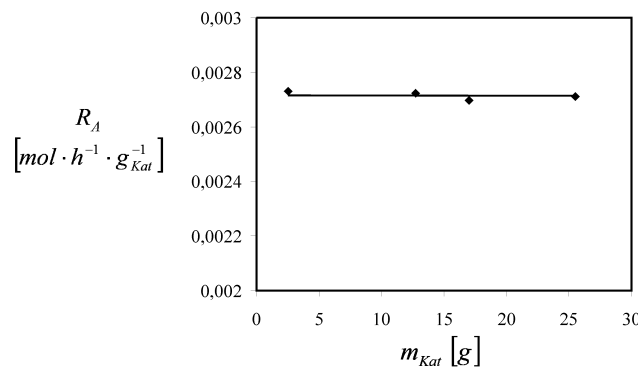


Abbildung 4-12: Test auf Repräsentanz der Katalysatormasse (5 Katalysatorschichten mit $m_{Kat} = 2,55 \dots 25,5 \text{ g}$; $\dot{V}_G = 12 \dots 120 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$; $MV = 1,4$; $P = 10 \text{ bar}$; $\bar{T} = 46 \text{ }^\circ\text{C}$)

Eine gaschromatographische Analyse des Reaktionsproduktes ist nur am Reaktorausgang möglich (siehe Kapitel 3.2). Bei kinetischen Studien in einem Rohrreaktor sind jedoch Konzentrationsprofile notwendig, weshalb für jede Komponente fünf Konzentrationen entlang der Reaktorachse gemessen werden sollen. Beim Füllen des Laborrohrreaktors ist außerdem der gesamte Querschnitt durch die Katalysatorformlänge auszufüllen. Dadurch wird verhindert, dass Teile des Versuchsgases unhydriert weiterströmen. Aus Abbildung 4-13 b) ist ersichtlich, dass der Querschnitt des Reaktorrohres bei 2,55 g Katalysator vollständig ausgefüllt wird. Eine Katalysatorschicht von 1,28 g deckt hingegen nicht den gesamten Rohrquerschnitt ab (siehe Abbildung 4-13 c und d). Bei einer Schicht von 12,75 g Katalysator ist zwar der Rohrquerschnitt vollständig abgedeckt, allerdings lassen sich gemäß Abbildung 4-13 a) die Hohlräume innerhalb der Katalysatorschicht nicht vollständig durch das Inertmaterial auffüllen. In diesem Fall kann es zu Randgängigkeiten der Gasströmung kommen. Deshalb werden in den kinetischen Untersuchungen fünf Katalysatorschichten zu je 2,55 g eingesetzt, was in einer Katalysatormasse von 12,75 g bzw. einem Katalysatorvolumen von 15 ml resultiert. Jeder Test wird aber auch mit 3, 6, 9 und 12 ml Katalysator durchgeführt, um Konzentrationsprofile der Komponenten entlang der Achse des Laborreaktors zu erhalten.

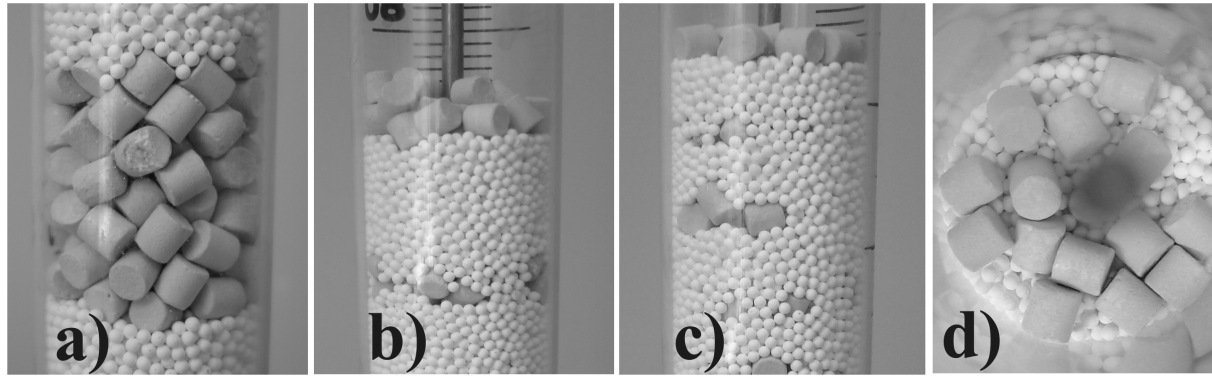


Abbildung 4-13: Aufteilung des Katalysators in a) eine Schicht mit 12,75 g; b) 5 Schichten zu je 2,55 g; c) 10 Schichten zu je 1,28 g und d) 10 Schichten zu je 1,28 g (Draufsicht von c)

Der Katalysator wird vor jedem Versuch eine Stunde in-situ bei 100 °C in einem Wasserstoffstrom von $10 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ thermisch behandelt, um oxidisches Palladium und oxidisches Silber zu reduzieren sowie um Restfeuchte zu entfernen. Anschließend erfolgt eine 18-stündige Katalysatorformierung. Wie in Abbildung 4-14 dargestellt ist, besitzt der Katalysator erst nach dieser Formierungsphase konstante Acetylenumsätze X_A und Selektivitäten zu Ethylen S . Außerdem ist laut Abbildung 4-15 die Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse gegeben.

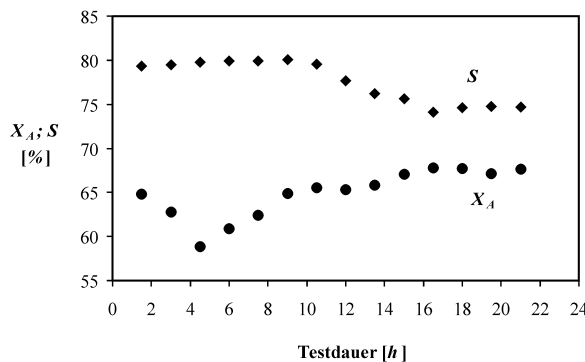


Abbildung 4-14: Katalysatorformierung bei 10 bar; Gasstrom $7,5 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$; 15 ml Katalysator; $MV = 1,4$

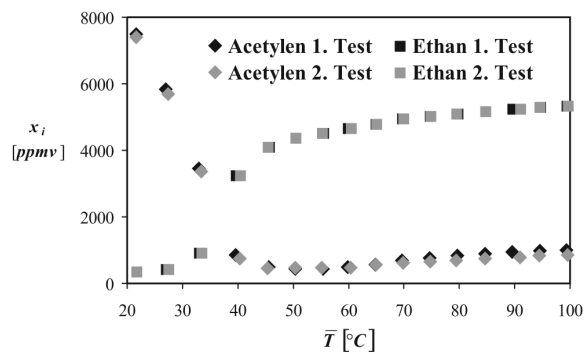


Abbildung 4-15: Reproduktionsuntersuchungen bei 10 bar; Gasstrom $60 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$; 15 ml Katalysator; $MV = 1,4$

Die Untersuchungen zum Stofftransport beinhalten die Überprüfung einer Überlagerung der Kinetik durch die Film- und die Porendiffusion. Dabei werden die in den Kapiteln 2.6.1 und 2.6.2 beschriebenen Experimente durchgeführt. Der Einfluss der Filmdiffusion wird mit den in Tabelle 4-7 angegebenen Versuchsbedingungen überprüft. Beim Auftragen des Acetylenumsatzes X_A über dem Verhältnis m_{Kat}/\dot{n}_A^0 für verschiedene Katalysatorbelastungen $GHSV$ ergibt sich Abbildung 4-16. Eine Beeinflussung durch die Porendiffusion wird mit den in

Tabelle 4-8 aufgeführten Versuchsbedingungen untersucht. Die dabei gemessenen Acetylenumsätze X_A sind in Abbildung 4-17 als Funktion des charakteristischen Katalysatordurchmessers $d_{c,Kat}$ aufgetragen.

Tabelle 4-7: Filmdiffusionsuntersuchungen

x_A^0 [Mol-%]	1,0		
$x_{H_2}^0$ [Mol-%]	1,4		
P [bar]	10		
\bar{T} [°C]	32		
m_{Kat} [g]	4,25	12,75	25,5
\dot{V}_G [$l \cdot h^{-1}$]	15	45	90
	20	60	120
	25	75	150

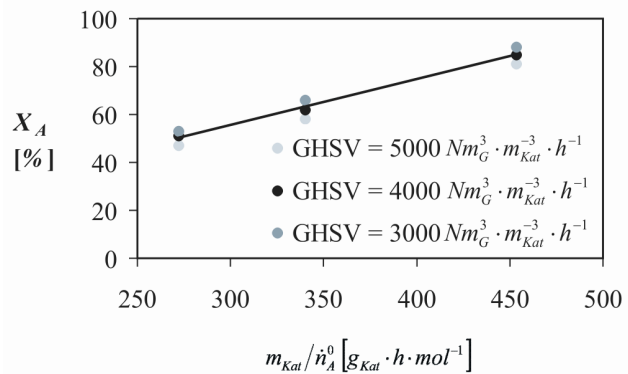


Abbildung 4-16: Einfluss der Filmdiffusion

Tabelle 4-8: Porendiffusionsuntersuchungen

x_A^0 [Mol-%]	1,0
$x_{H_2}^0$ [Mol-%]	1,4
P [bar]	10
\bar{T} [°C]	46
\dot{V}_G [$l \cdot h^{-1}$]	60
m_{Kat} [g]	12,75

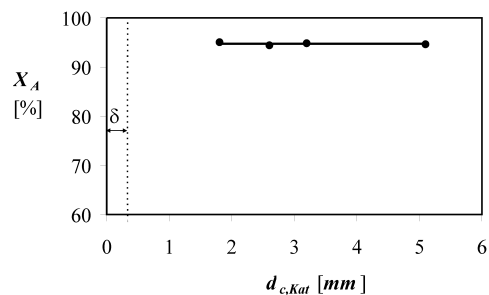


Abbildung 4-17: Einfluss der Porendiffusion ($\bar{\delta} = 0,3 \text{ mm}$)

Aus den Filmdiffusionsuntersuchungen geht hervor, dass die Kinetik nicht durch die Filmdiffusion überlagert wird. Aus diesem Grund lassen sich die gewählten Verhältnisse aus Katalysatormasse und Gasstrom auch in den kinetischen Messungen anwenden. Die Untersuchungen auf Porendiffusion geben keine Auskunft darüber, ob die Kinetik durch die Porendiffusion verfälscht wird. Dazu muss der Katalysator C soweit zerkleinert werden, dass dessen charakteristischer Durchmesser $d_{c,Kat}$ geringer als mittlere Breite der aktiven Schicht $\bar{\delta} = 0,3 \text{ mm}$ ist. Eine Zerkleinerung auf $d_{c,Kat} < 1,8 \text{ mm}$ führt jedoch zu nicht reproduzierbaren Untersuchungsergebnissen, da durch die hohe Festigkeit des Materials ungleichmäßig geformte Partikel und Staub entstehen. Die Palladiumkonzentration des Staubs liegt bis zum Zehnfachen höher als die der unregelmäßig geformten Katalysatorpartikel. Der Staub stammt also größtenteils aus

der katalytisch aktiven Randschicht. Daher geht beim Einbau der ungleichmäßig geformten Partikel in den Laborreaktor ein nicht unerheblicher Teil des Palladiums für die Katalyse verloren. Zusätzlich weisen die unregelmäßig geformten Partikel unterschiedliche Pd-Konzentrationen auf, was auf die Randanreicherung des Palladiums und auf die Staubbildung zurückzuführen ist. In den Kinetikexperimenten werden deshalb unzerkleinerte Formlinge eingesetzt. Für den Einsatz von unzerkleinerten Formlingen spricht weiterhin, dass dadurch die makroskopischen Eigenschaften der Formlinge erhalten bleiben.

Beim Aufstellen des Versuchsplanes für die kinetischen Untersuchungen werden die Methoden der statistischen Versuchsplanung angewendet und die Software „STATISTICA“ in der Version 7.1 eingesetzt [155]. Die statistische Versuchsplanung bietet laut Hartmann et al. [75] den Vorteil, nicht nur mehrere, sondern alle Einflussfaktoren gleichzeitig miteinander zu variieren. Durch die gleichzeitige Variation der Einflussfaktoren lässt sich die Anzahl der Versuchspunkte verringern, während der Informationsgehalt der Messergebnisse sogar gesteigert werden kann. Dieser Informationsgewinn begründet sich dadurch, dass mögliche Wechselwirkungen zwischen den Einflussfaktoren offen gelegt werden. Bei der klassischen Versuchsplanung ist dies häufig nicht möglich, weil dabei nur ein Einflussfaktor variiert wird und die anderen Faktoren konstant bleiben. Dies hat wiederum zur Folge, dass bei der klassischen im Vergleich zur statistischen Versuchplanung deutlich mehr Versuche durchzuführen sind. Beim Entwurf des statistischen Versuchsplans sind zunächst die Einflussfaktoren zu definieren, die für kinetische Untersuchungen der C₂-tail end-Selektivhydrierung der Reaktordruck P , der Gasstrom \dot{V}_G und das Wasserstoff-Acetylen-Molverhältnis MV sein sollen. Weiterhin muss entschieden werden, wie viele Stufen jeder Einflussfaktor haben soll. Im vorliegenden Fall sollen für jeden Einflussfaktor drei Stufen berücksichtigt werden, die sich aus den Betriebsparametern eines technischen C₂-tail end-Selektivhydrierreaktors ableiten lassen (siehe Tabelle 2-1) und in Tabelle 4-9 zusammengestellt sind. Außerdem müssen die Zielgrößen festgelegt werden. Diese sind bei kinetischen Untersuchungen der C₂-tail end-Selektivhydrierung die Molanteile der Schlüsselkomponenten Acetylen x_A , Ethan x_{Ea} und Buten x_B sowie die Temperaturen T_4 bis T_8 (siehe Abbildung 3-14).

Tabelle 4-9: Stufen der Einflussfaktoren zur Aufstellung des Versuchsplanes

Einflussfaktor	Minimum	Mittelwert	Maximum
P [bar]	15,0	27,5	40,0
\dot{V}_G [l · h ⁻¹]	15	45	75
MV [-]	1,0	1,4	2,0

Zuletzt muss ein Versuchsplan ausgewählt werden. Dazu werden mit der Software „STATISTICA“ für den vorliegenden Fall von drei Einflussfaktoren mit jeweils drei Stufen drei verschiedene statistische Versuchspläne erstellt. Es handelt sich dabei um einen vollständigen Faktorplan, einen Teilfaktorplan und einen zentral zusammengesetzten Versuchsplan. Der vollständige Faktorplan weist 27 und der zentral zusammengesetzte Plan 18 Testbedingungen auf. Aus Tabelle 4-10 ist ersichtlich, dass der Teilfaktorplan nur neun Testbedingungen und somit deutlich weniger als die beiden anderen Versuchspläne enthält. Aufgrund der geringeren Anzahl der Testbedingungen wird der Teilfaktorplan als Versuchsplan für die kinetischen Untersuchungen ausgewählt. Außerdem sind die Testbedingungen ungeachtet ihrer geringen Anzahl über einen weiten Bereich des Parameterfeldes verteilt. Die Lage der neun Testbedingungen im vorgegebenen Parameterfeld wird in Abbildung 4-18 verdeutlicht. Die minimalen Einflussparameter liegen bei Bedingung 2, die maximalen Parameter bei Bedingung 8 und die mittleren Parameter bei Bedingung 5 vor.

Tabelle 4-10: Anzahl der Testbedingungen beim 3^{3-1} -Teilfaktorplan (-1: Minimum, 0: mittlerer Wert und 1: Maximum)

P	\dot{V}_G	MV	Testbedingung
-1	-1	-1	2
-1	0	1	7
-1	1	0	4
0	-1	1	9
0	0	0	5
0	1	-1	1
1	-1	0	6
1	0	-1	3
1	1	1	8

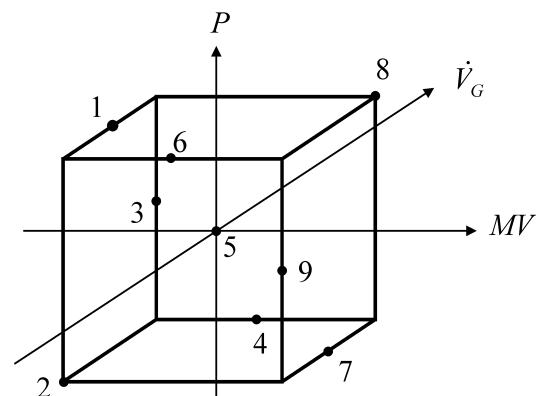


Abbildung 4-18: Lage der Testbedingungen des 3^{3-1} -Teilfaktorplans im Parameterfeld

Die exakte Bezeichnung des ausgewählten Versuchsplanes lautet 3^{3-1} -Teilfaktorplan. Die Zahl 3 im Exponenten des Potenzausdruckes 3^{3-1} repräsentiert die Anzahl der Einflussfaktoren, während die Basis die drei Stufen jedes Einflussfaktors darstellt. Die Zahl 1 im Exponenten des Terms 3^{3-1} deutet an, dass eine Vermengung eines Einflussfaktors mit den möglichen Kombinationen der beiden anderen Einflussfaktoren stattfindet. Dies wird für den vorliegenden Fall in Tabelle 4-10 veranschaulicht, denn dort sind der Reaktordruck P mit den möglichen Kombinationen aus dem Gasstrom \dot{V}_G und dem Molverhältnis MV vermengt.

Jede der neun Testbedingungen wird mit fünf unterschiedlichen Katalysatorvolumina untersucht, so dass sich 45 Messreihen ergeben. Die Testbedingungen in diesen Messreihen sind im Anhang in Tabelle 8-1 dargestellt. Durch das Anheben der Thermostatterperatur zur Temperierung des Laborreaktors von 20 auf 95 °C in 5 °C-Schritten werden 720 Messpunkten erhalten, deren Messergebnisse im Anhang in Tabelle 8-2 bis Tabelle 8-46 dargestellt sind. Es wird darauf hingewiesen, dass sich in diesen Versuchen bis zu 50 *ppmv* 1,3-Butadien und bis zu 14 *ppmv* n-Butan nachweisen lassen. Die Bildung dieser Produkte wird allerdings aufgrund der geringen Konzentrationen in den kinetischen Modellierungen nicht berücksichtigt.

Der Faktor mit dem stärksten Einfluss auf das Hydrierergebnis wird durch Variation der drei Einflussfaktoren Wasserstoff-Acetylen-Molverhältnis MV , Reaktordruck P und Gasstrom \dot{V}_G ermittelt. Dazu werden die Molanteile der Schlüsselkomponenten Acetylen x_A , Ethan x_{Ea} und Buten x_B ausschließlich in der ersten der fünf Katalysatorschichten bzw. an der Temperaturmessstelle T_4 näher untersucht (siehe Abbildung 3-14). In Abbildung 4-19 bis Abbildung 4-21 sind die Einflüsse von MV und P auf x_A , x_{Ea} und x_B bei $\dot{V}_G = 15 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ dargestellt. Demnach geht vom MV der größere Einfluss auf die Hydrierreaktionen aus. Die Acetylenumsätze liegen dabei in einem Bereich zwischen 3 und 94 %, während die Selektivität zu Ethylen zwischen -39 und 79 % beträgt. Die Selektivitäten zu Ethan und zu Buten liegen zwischen 7 und 123 % bzw. zwischen 13 und 57 %. Negative Selektivitäten zu Ethylen ergeben sich dann, wenn mehr Ethylen zu Ethan hydriert als durch die selektive Acetylenhydrierung gebildet wird. Eine weitere Folge davon ist, dass die Selektivität zu Ethan aufgrund einer verstärkten Ethylenhydrierung Werte größer als 100 % annimmt. Eine negative Ethylenselektivität und eine Ethanselektivität größer als 100 % treten insbesondere bei hohen MV und geringen Acetylenrestgehalten auf (siehe Kapitel 2.4.3).

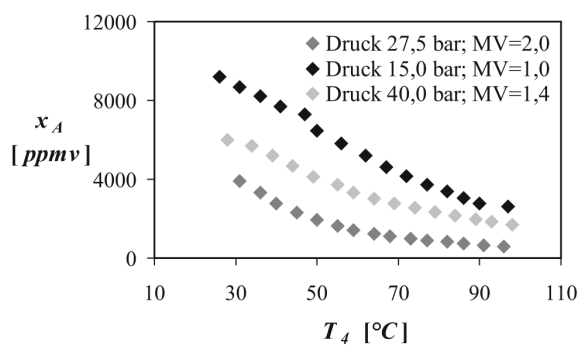


Abbildung 4-19: Acetylen-Molanteil als Funktion der Temperatur T_4 aus Messreihe 14, 28 und 45 (Gasstrom $15 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$; Druck 15,0-40,0 bar und $MV = 1,0-2,0$)

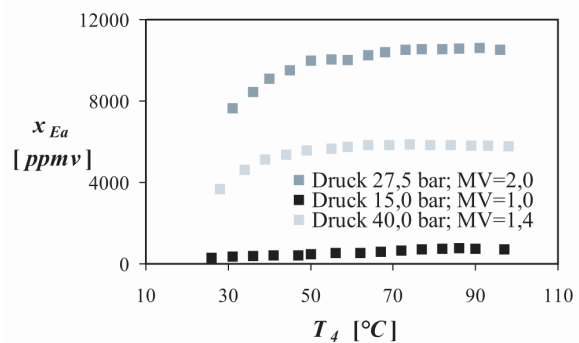


Abbildung 4-20: Ethan-Molanteil als Funktion der Temperatur T_4 aus Messreihe 14, 28 und 45 (Gasstrom $15 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$; Druck 15,0-40,0 bar und $MV = 1,0-2,0$)

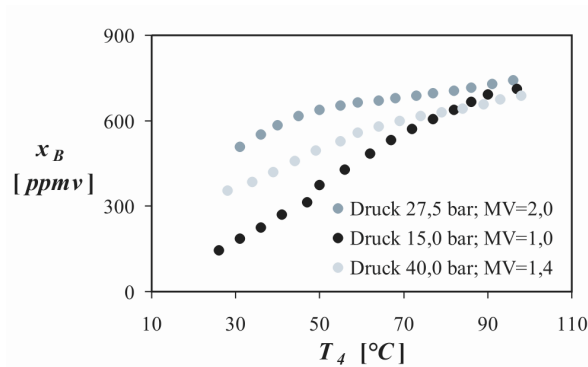


Abbildung 4-21: Buten-Molanteil als Funktion der Temperatur T_4 aus Messreihe 14, 28 und 45 (Gasstrom $15 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$; Druck 15,0-40,0 bar und $MV = 1,0-2,0$)

Beim Auftragen der Molanteile von Acetylen, Ethan und Buten über der Temperatur in den Messreihen 28, 29 und 30 werden Abbildung 4-22 bis Abbildung 4-24 erhalten. In diesen drei Messreihen wird ein Wasserstoff-Acetylen-Molverhältnis $MV = 1,4$ angewendet, während der Reaktordruck und der Gastrom variiert werden. Demzufolge hat der Gasstrom einen stärkeren Einfluss auf den Reaktionsverlauf als der Druck. Die Acetylenumsätze betragen in diesen drei Messreihen zwischen 3 und 83 %, wobei Ethylenselektivitäten von -22 bis 66 % ermittelt werden. Die Selektivitäten zu Ethan und zu Buten liegen dabei zwischen 12 und 104 % bzw. 14 und 57 %.

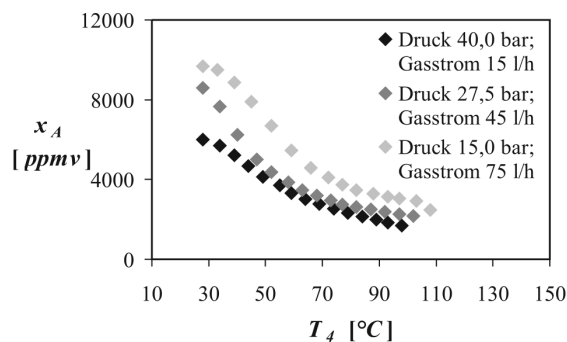


Abbildung 4-22: Acetylen-Molanteil als Funktion der Temperatur T_4 aus Messreihe 28, 29 und 30 (Gasstrom $15-75 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$; $MV = 1,4$; Druck 15,0-40,0 bar)

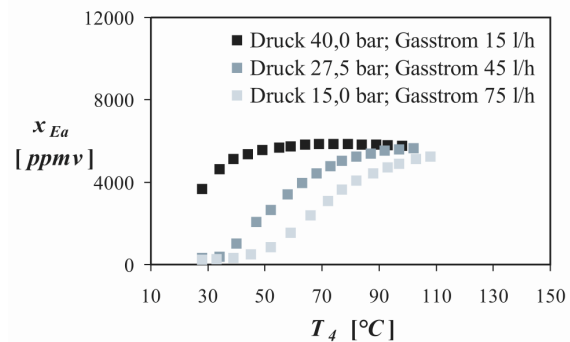


Abbildung 4-23: Ethan-Molanteil als Funktion der Temperatur T_4 aus Messreihe 28, 29 und 30 (Gasstrom $15-75 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$; $MV = 1,4$; Druck 15,0-40,0 bar)

In den Messreihen 15, 30 und 44 wird ein Reaktordruck von 40 bar eingestellt. Die Verläufe der Acetylen-, Ethan- und Butenmolanteile bei verschiedenen Gasströmen und Wasserstoff-Acetylen-Molverhältnissen sind in Abbildung 4-25 bis Abbildung 4-27 dargestellt. Die ent-

sprechenden Acetylenumsätze liegen zwischen 7 bis 83 %. Die Selektivitäten zu Ethylen weisen Werte von -72 bis 79 % auf, während die Selektivitäten zu Ethan und Buten zwischen 5 und 155 % bzw. zwischen 16 und 33 % betragen.

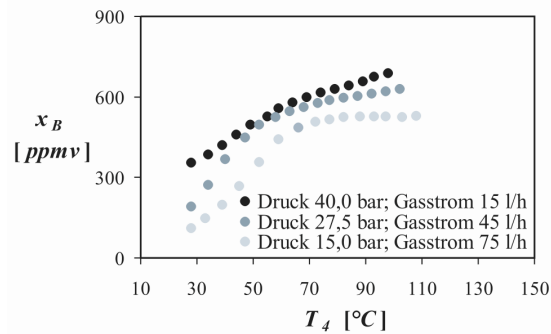


Abbildung 4-24: Buten-Molanteil als Funktion der Temperatur T_4 aus Messreihe 28, 29 und 30 ($MV = 1,4$; Gasstrom 15-75 $l \cdot h^{-1}$; Druck 15,0-40,0 bar)

Wie zuvor erwähnt, gehen vom Wasserstoff-Acetylen-Molverhältnis und vom Gasstrom die stärksten Einflüsse auf das Hydrierergebnis aus. Werden beide Parameter gemeinsam variiert, geht von keinem der beiden Parameter ein dominierender Einfluss auf die Acetylenhydrierung und die Butenbildung aus (siehe Abbildung 4-25 und Abbildung 4-27). Für die Folgehydrierung von Ethylen zu Ethan trifft dies nur bis 50 °C zu. Bei höheren Temperaturen überwiegt der Einfluss des Wasserstoff-Acetylen-Molverhältnisses (siehe Abbildung 4-26). Der Grund dafür ist eine sich verringernde und auf 0 ppmv zusteuende Wasserstoffkonzentration, wodurch Ethan eine annähernd konstante Konzentration annimmt.

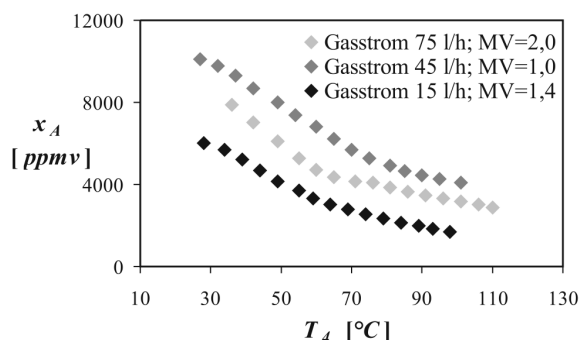


Abbildung 4-25: Acetylen-Molanteil als Funktion der Temperatur T_4 aus Messreihe 15, 30 und 44 (Gasstrom 15-75 $l \cdot h^{-1}$; Druck 40,0 bar; $MV = 1,0-2,0$)

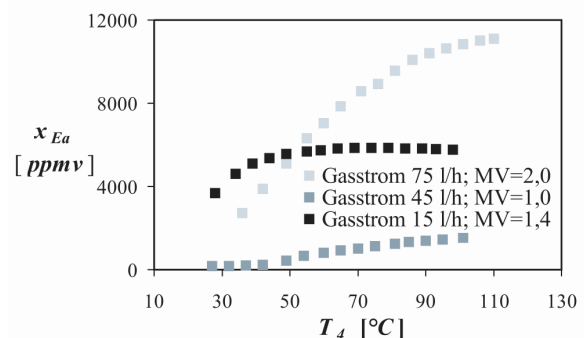


Abbildung 4-26: Ethan-Molanteil als Funktion der Temperatur T_4 aus Messreihe 15, 30 und 44 (Gasstrom 15-75 $l \cdot h^{-1}$; Druck 40,0 bar; $MV = 1,0-2,0$)

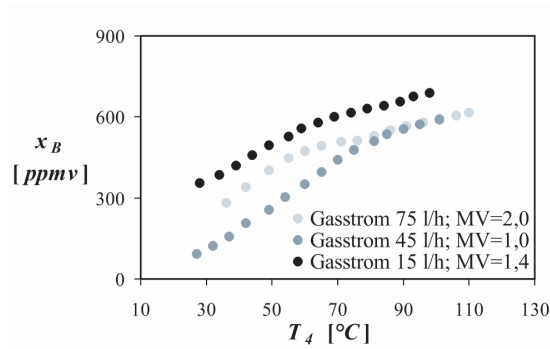


Abbildung 4-27: Buten-Molanteil als Funktion der Temperatur T_4 aus Messreihe 15, 30 und 44 (Gasstrom 15-75 l · h⁻¹; Druck 40,0 bar; MV = 1,0-2,0)

4.2.2 Modellierung der Kinetik

Die Parameter der kinetischen Modelle müssen numerisch ermittelt werden, weil bei der Bilanzierung des verwendeten Rohrreaktors ein System aus drei gewöhnlichen, nichtlinearen Differentialgleichungen entsteht. Bei der numerischen Lösung des Differentialgleichungssystems wird die Statistiksoftware „SAS“ in der Version 6.2 eingesetzt [156]. Diese Software bietet in der Prozedur „NLIN“ verschiedene Lösungsalgorithmen für die nichtlineare Regression von Modellgleichungen an Messdaten an. Es wird der Lösungsalgorithmus „DUD“ angewendet, der das Sekantenverfahren durchführt [157]. Dabei variiert der Algorithmus die Parameter eines kinetischen Modells solange, bis das Abbruchkriterium erfüllt ist. Das Abbruchkriterium ist erfüllt, wenn gemäß Gleichung (4.2.1) die minimale Fehlerquadratsumme (FSQ) vorliegt. Die Konstanten eines kinetischen Modells, bei denen die minimale FQS ermittelt wird, beschreiben die Kinetik der selektiven Acetylenhydrierung quantitativ am besten. Die FQS wird bei jeder Variation der kinetischen Parameter mit Gleichung (4.2.2) berechnet. Gleichung (4.2.2) leitet sich aus Gleichung (2.5.8) ab, weil nur die Molanteile der Schlüsselkomponenten in die Berechnung einfließen. Der Grund dafür ist, dass die Stoffbilanzen nur für die Schlüsselkomponenten Acetylen, Ethan und Buten gelöst und dadurch nur die Molanteile der Schlüsselkomponenten berechnet werden (siehe Kapitel 2.4.1). Die Molanteile der Schlüsselkomponenten haben die gleiche Wertigkeit, wodurch jeder Wichtungsfaktor $Z = 1/3$ beträgt. Weitere Hinweise zur Modellierung werden im Kapitel 8.3 gegeben.

$$FQS \rightarrow \text{Minimum!} \quad (4.2.1)$$

$$FQS = \sum \left[\frac{1}{3} \cdot \left(\frac{x_A^{gem} - x_A^{ber}}{x_A^{gem}} \right)^2 + \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{x_{Ea}^{gem} - x_{Ea}^{ber}}{x_{Ea}^{gem}} \right)^2 + \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{x_B^{gem} - x_B^{ber}}{x_B^{gem}} \right)^2 \right] \quad (4.2.2)$$

An die Messdaten werden insgesamt 77 kinetische Modelle angepasst, die auf Kombinationen verschiedener Hydriermechanismen basieren. Vier kinetische Modelle stammen aus Literaturveröffentlichungen (siehe Kapitel 2.5). Für eine Vergleichbarkeit werden alle Modelle durch folgende Annahmen an das in Abbildung 2-8 vorgegebene Reaktionsschema angepasst:

- Die Totalhydrierung des Acetylens zu Ethan ist vernachlässigbar.
- Die Bildung längerkettiger Kohlenwasserstoffe wird nur bis zu den Butenen verfolgt, die durch Hydrooligomerisierung von Acetylen entstehen.
- Die Ethylen- und die Butenbildung erfolgen am gleichen aktiven Zentrum. Außerdem sind die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte beider Reaktionen gleich, was durch die Untersuchungen von Ahn [123] bestätigt wird.

Zunächst erfolgt in Abbildung 4-28 eine statistische Bewertung der 77 kinetischen Modelle, bei der die Fehlerquadratsummen miteinander verglichen werden. Die kinetischen Modelle besitzen 5 bis 18 kinetische Parameter und umfassen folgende Fälle:

- Die Modelle basieren auf Reaktionsmechanismen nach Hougen-Watson und/oder Langmuir-Hinshelwood bzw. Rideal-Eley, wobei auch einige Produktpotenzansätze verwendet werden.
- Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt kann sowohl die Ad- und die Desorption als auch die Reaktion der Komponenten sein.
- Die Reaktanten werden an den gleichen oder an unterschiedlichen aktiven Zentren adsorbiert.

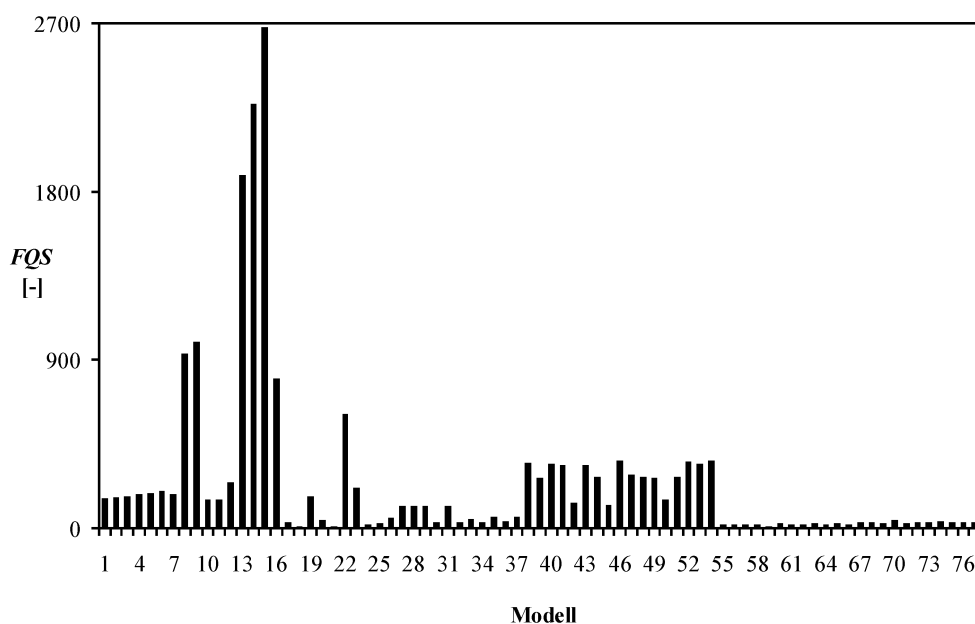


Abbildung 4-28: Fehlerquadratsummen der 77 Modelle

Von den 77 Modellen sind 45 nicht zur quantitativen Beschreibung der Kinetik geeignet, da deren Fehlerquadratsummen zu hoch sind. Als Ausschlusskriterium gilt dabei eine Fehlerquadratsumme > 60 , was auf die Modelle 1-16, 19, 20 22, 23, 26-29, 31, 33, 35 und 37-54 zutrifft. Die Fehlerquadratsummen und die Signifikanz der Modellparameter werden für die übrigen 32 Geschwindigkeitsansätze in Abbildung 4-29 dargestellt. In den Modellen 3, 7, 16 und 32 sind die Geschwindigkeitsansätze von Schbib et al. [55], Men'shchikov et al. [54], Gva und Kho [35] sowie Godinez et al. [61] aus Abbildung 2-18 bis Abbildung 2-21 nachgerechnet. Die Modelle 3, 7 und 16 eignen sich nicht zur quantitativen Beschreibung der Kinetik, da diese Modelle Fehlerquadratsummen > 60 aufweisen.

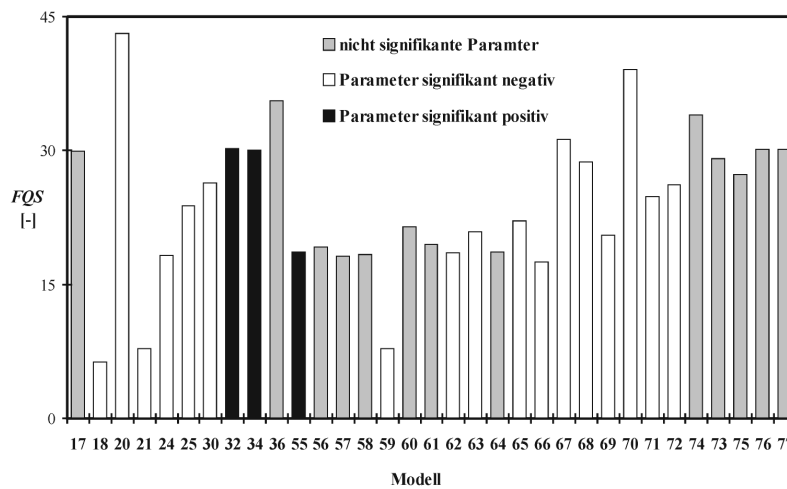


Abbildung 4-29: Parameterbewertung von kinetischen Modellen mit Fehlerquadratsummen < 60

Kinetische Modelle mit nicht signifikanten bzw. signifikant negativen Parametern werden ebenfalls vernachlässigt. Es findet somit eine Reduzierung auf die Modelle 32, 34 und 55 statt, deren kinetische Geschwindigkeitsgleichungen in Abbildung 4-30 gezeigt werden.

Modell 32:

$$r_1 = k_1 p_A^{n_{A,1}} p_{H_2}^{n_{H_2,1}}$$

$$r_2 = k_2 p_{Ey}^{n_{Ey,2}} p_{H_2}^{n_{H_2,2}}$$

$$r_3 = k_3 p_A^{n_{A,3}} p_{H_2}^{n_{H_2,3}}$$

Modell 34:

$$r_1 = k_1 p_A^{n_{A,1}} p_{H_2}^{n_{H_2,1}}$$

$$r_2 = k_2 p_{H_2}^{n_{H_2,2}}$$

$$r_3 = k_3 p_A^{n_{A,3}} p_{H_2}^{n_{H_2,3}}$$

Modell 55:

$$r_1 = \frac{k_1 p_A p_{H_2}^{\frac{1}{2}}}{(1 + K_{A,13} p_A)^2}$$

$$r_2 = \frac{k_2 p_{Ey} p_{H_2}}{(1 + K_{A,2} p_A)^2}$$

$$r_3 = \frac{k_3 p_A p_{H_2}^{\frac{1}{2}}}{(1 + K_{A,13} p_A)^2}$$

Abbildung 4-30: Kinetische Modelle mit signifikant positiven Parametern

Die kinetischen Konstanten und deren Standardabweichungen sind für die Modelle 32, 34 und 55 zusammen mit den Fehlerquadratsummen in Tabelle 4-11 dargestellt. Die Standardabweichung σ wird von der Software „SAS“ ausgegeben und mit Gleichung (4.2.3) berechnet. Darin steht die Größe h_q für den Startwert und alle Ergebnisse, die für jede kinetische Konstante bis zur Erfüllung des Abbruchkriteriums in Gleichung (4.2.1) berechnet werden. Q ist die Anzahl der Ergebnisse inklusive des Startwertes. Die Größe \bar{h} stellt die kinetische Konstante dar, die im letzten Rechenschritt ermittelt wird und daher die Abschätzung der kinetischen Konstante in Tabelle 4-11 ist.

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{Q-1} \sum_{q=1}^Q (h_q - \bar{h})^2} \quad (4.2.3)$$

Tabelle 4-11: Kinetische Konstanten der Modelle in Abbildung 4-30

kinetische Konstanten	Modell 32		Modell 34		Modell 55	
	Abschätzung	Standardabweichung	Abschätzung	Standardabweichung	Abschätzung	Standardabweichung
$E_1 [kJ \cdot mol^{-1}]$	47,0	± 2,8	46,9	± 2,7	16,4	± 5,2
$E_2 [kJ \cdot mol^{-1}]$	51,4	± 2,3	51,4	± 2,2	11,8	± 6,0
$E_3 [kJ \cdot mol^{-1}]$	44,5	± 2,3	44,7	± 2,3	16,3	± 5,1
$k_{1\infty} [mol \cdot g^{-1} \cdot s^{-1} \cdot bar^{-\sum n_{i,j}}]$	536,0	± 53,6	536,4	± 62,3	$6,3 \cdot 10^{-2}$	± $1,6 \cdot 10^{-2}$
$k_{2\infty} [mol \cdot g^{-1} \cdot s^{-1} \cdot bar^{-\sum n_{i,j}}]$	1655,2	± 113,8	1415,1	± 95,7	$4,8 \cdot 10^{-4}$	± $1,7 \cdot 10^{-4}$
$k_{3\infty} [mol \cdot g^{-1} \cdot s^{-1} \cdot bar^{-\sum n_{i,j}}]$	12,7	± 1,0	15,4	± 1,4	$4,9 \cdot 10^{-3}$	± $1,2 \cdot 10^{-3}$
$K_{A,13\infty} [bar^{-1}]$					$12,8 \cdot 10^{-2}$	± $1,7 \cdot 10^{-2}$
$K_{A,2\infty} [bar^{-1}]$					1,4	± 0,2
$\Delta_{Ads} H_{A,13} [kJ \cdot mol^{-1}]$					-12,8	± 3,8
$\Delta_{Ads} H_{A,2} [kJ \cdot mol^{-1}]$					-8,0	± 4,7
$n_{A,1} [-]$	1,07	± 0,17	1,09	± 0,17		
$n_{A,3} [-]$	0,96	± 0,12	0,99	± 0,13		
$n_{Ey,2} [-]$	-0,09	± 0,10				
$n_{H2,1} [-]$	0,39	± 0,13	0,4	± 0,13		
$n_{H2,2} [-]$	1,44	± 0,10	1,46	± 0,09		
$n_{H2,3} [-]$	0,35	± 0,09	0,37	± 0,09		
$FQS [-]$	30,2		29,9		18,7	

Modell 32 ist der von Godinez et al. [61] angegebene Potenzproduktansatz, der eine deutlich geringere Fehlerquadratsumme als die drei anderen Literaturmodelle besitzt. Aus Modell 32 ergibt sich bei Vernachlässigung des Ethylenpartialdruckes Modell 34. Diese Vereinfachung ist gemäß dem Bodenstein- oder Quasistationaritätsprinzip in Gleichung (4.2.4) zulässig [71]. Die Ethylenkonzentration ändert sich auch bei vollständigem Wasserstoffverbrauch nur geringfügig bzw. ist quasi konstant. Bei einer Wasserstoffkonzentration im Reaktionsgemisch von 2 Mol-% wird maximal 1,0 Mol-% durch die Acetylenhydrierung zu Ethylen verbraucht (siehe Tabelle 3-8). Ethylen kann mit den verbleibenden 1 Mol-% Wasserstoff zu Ethan umgesetzt werden. Folglich liegt die Ethylenkonzentration zwischen 30,0 und 31,0 Mol-%, was einer maximalen relativen Änderung von 3 % entspricht und verglichen mit der maximalen Änderung der Wasserstoffkonzentration von 100 % vernachlässigbar klein ist.

$$\frac{dc_{Ey}}{dt} \cong 0 \quad (4.2.4)$$

Das Modell 55 besitzt die kleinste Fehlerquadratsumme der Modelle mit signifikant positiven Parametern. Darum wird nur Modell 55 weiter betrachtet. Modell 55 lässt sich aus dem in Abbildung 4-31 dargestellten Reaktionsmechanismus ableiten. Dieser Mechanismus ist vom Typ Langmuir-Hinshelwood, auf dem die Mehrzahl der kinetischen Literaturmodelle basieren (siehe Tabelle 2-6). Für Modell 55 gelten folgende Annahmen:

- Es existieren zwei unterschiedliche Arten aktiver Zentren (l_1 und l_2), die nicht näher charakterisiert werden können.
- Am Zentrum l_1 findet die Bildung von Ethylen durch Reaktion von molekular adsorbiertem Acetylen mit zwei dissoziativ adsorbierten Wasserstoffatomen über eine oberflächengebundene Vinylidenspezies statt. Die Butenbildung erfolgt ebenfalls am Zentrum l_1 durch Reaktion von zwei Vinylintermediaten mit adsorbiertem Wasserstoff.
- Ethylen adsorbiert in assoziierter Form nur am Zentrum l_2 und reagiert mit dissoziativ gebundenen Wasserstoffatomen zu Ethan. Acetylen kann auch am Zentrum l_2 adsorbiert werden, wobei die Umsetzung zu Ethylen größtenteils am Zentrum l_1 stattfindet.
- Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Ethylen- und der Butenbildung ist die Anlagerung des ersten Wasserstoffatoms (vorgelagertes Gleichgewicht). Bei der Hydrierung von Ethylen ist die Anlagerung des zweiten Wasserstoffatoms geschwindigkeitsbestimmend.
- Durch die schwache Adsorption von Wasserstoff und Ethylen und die schnelle Desorption von Ethan und Buten bedecken diese die aktiven Zentren effektiv nicht.

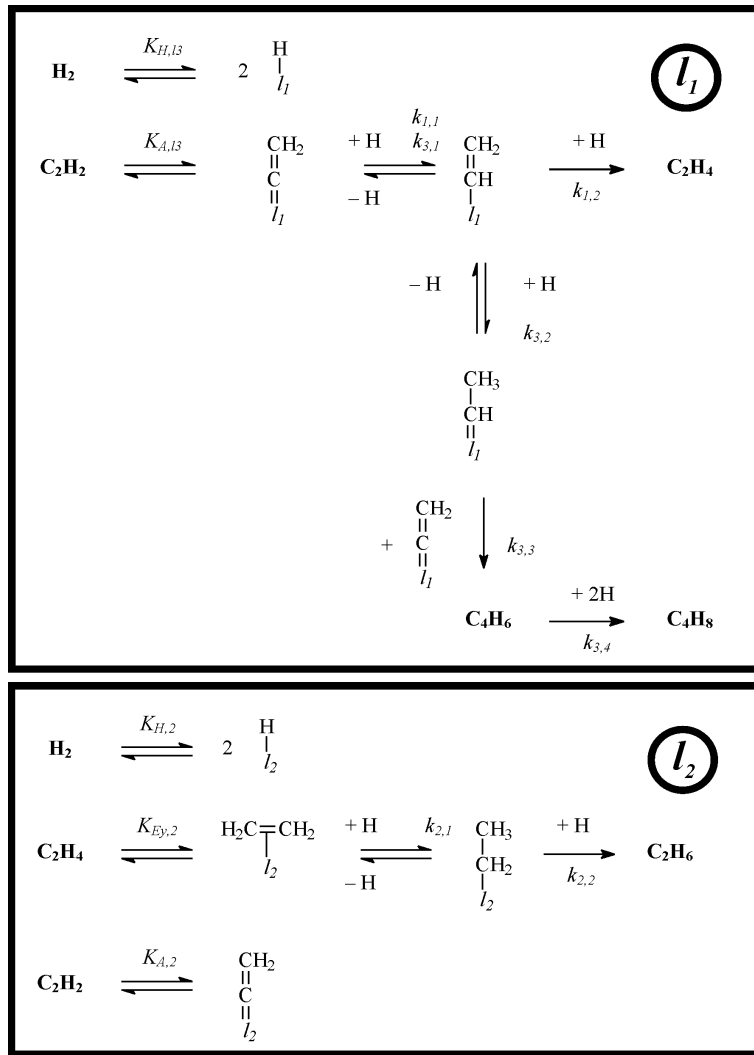


Abbildung 4-31: Reaktionsmechanismus von Modell 55

Für die mathematische Herleitung von Modell 55 sind zunächst die Massenwirkungsgesetze für die Adsorptionsschritte aufzustellen:

$$K_{H,13} = \frac{c_{H,11}^2}{p_{H_2} c_{l1}^2} \quad (4.2.5)$$

$$K_{A,13} = \frac{c_{A,11}}{p_A c_{l1}} \quad (4.2.6)$$

$$K_{H,2} = \frac{c_{H,12}^2}{p_{H_2} c_{l2}^2} \quad (4.2.7)$$

$$K_{Ey,2} = \frac{c_{Ey,12}}{p_{Ey} c_{l2}} \quad (4.2.8)$$

$$K_{A,2} = \frac{c_{A,21}}{p_A c_{l2}} \quad (4.2.9)$$

Anschließend werden für die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte die Reaktionsgeschwindigkeiten in den Gleichungen (4.2.10), (4.2.11) und (4.2.12) definiert. Nach der Anlagerung des ersten Wasserstoffatoms an das adsorbierte Ethylenmolekül wird ein aktives Zentrum l_2 frei, was in Gleichung (4.2.11) durch $c_{l_2}^{-1}$ berücksichtigt wird.

$$r_1 = k_{1,1} c_{A,l1} c_{H,l1} \quad (4.2.10)$$

$$r_2 = k_{2,1} c_{Ey,l2} c_{H,l2}^2 c_{l_2}^{-1} \quad (4.2.11)$$

$$r_3 = k_{3,1} c_{A,l1} c_{H,l1} \quad (4.2.12)$$

Der Bilanzen der aktiven Zentren sind in den Gleichungen (4.2.13) und (4.2.14) gegeben. Darin lassen sich die mit adsorbierten Acetylenmolekülen belegten aktiven Zentren $c_{A,l1}$ und $c_{A,l2}$ durch die Gleichungen (4.2.6) und (4.2.9) substituieren.

$$L_1 = c_{l1} + c_{A,l1} = c_{l1} (1 + K_{A,13} p_A) \quad (4.2.13)$$

$$L_2 = c_{l2} + c_{A,l2} = c_{l2} (1 + K_{A,2} p_A) \quad (4.2.14)$$

Die Geschwindigkeitsansätze von Modell 55 ergeben sich, wenn die Gleichungen (4.2.5) bis (4.2.9) bzw. (4.2.13) und (4.2.14) in die Gleichungen (4.2.10) bis (4.2.12) eingesetzt werden:

$$r_1 = \frac{k_1 p_A p_{H_2}^{\frac{1}{2}}}{(1 + K_{A,13} p_A)^2} \quad \text{mit} \quad k_1 = k_{1,1} K_{A,13} K_{H,13}^{\frac{1}{2}} L_1^2 \quad (4.2.15)$$

$$r_2 = \frac{k_2 p_{Ey} p_{H_2}}{(1 + K_{A,2} p_A)^2} \quad \text{mit} \quad k_2 = k_{2,1} K_{H,2} K_{Ey,2} L_2^2 \quad (4.2.16)$$

$$r_3 = \frac{k_3 p_A p_{H_2}^{\frac{1}{2}}}{(1 + K_{A,13} p_A)^2} \quad \text{mit} \quad k_3 = k_{3,1} K_{A,13} K_{H,13}^{\frac{1}{2}} L_1^2 \quad (4.2.17)$$

Die unterschiedlichen geschwindigkeitsbestimmenden Schritte von Modell 55 lassen sich als Indiz für verschiedene Mechanismen bei der Wasserstoffversorgung für die Acetylen- und die Ethylenhydrierung werten. Die Hydrierung des Acetylens erfolgt mit Wasserstoff, der direkt am Palladium dissoziiert wird. In diesem Fall ist die Anlagerung des ersten Wasserstoffatoms geschwindigkeitsbestimmend. Bei der Ethylenhydrierung wird vermutet, dass der Wasserstoff über den Spillover-Effekt zur Verfügung gestellt wird (siehe Kapitel 2.4.3). Dabei müssen gewisse Transportwiderstände und Distanzen überwunden werden, weshalb erst die Anlage-

rung des zweiten Wasserstoffatoms geschwindigkeitsbestimmend ist. Die Vermutung über die verschiedenen Mechanismen bei der Wasserstoffversorgung wird durch die Schlussfolgerungen von LeViness et al. [36], Sarkany et al. [37], Weiss et al. [38] sowie Al-Ammar und Webb [39-41] gestützt.

Bei der Einordnung von Modell 55 in die bisher veröffentlichten kinetischen Modelle für die selektive Acetylenhydrierung wird deutlich, dass dieses Modell der erste Geschwindigkeitsansatz für einen technischen Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysator ist. Die meisten bisher publizierten kinetischen Modelle sind nur für das Katalysatorsystem Pd/Al₂O₃ gültig [22, 30, 42, 56, 57, 58, 61, 122, 161], obwohl das System Pd-Ag/Al₂O₃ derzeit großtechnisch am häufigsten für die selektive Acetylenhydrierung eingesetzt wird. Lediglich Huang et al. [60] führen kinetische Studien mit einem Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysator durch. Allerdings besitzt dieser Katalysator mit 1,36 Ma.-% eine deutlich höhere Pd-Konzentration als die technischen Katalysatoren. Außerdem wird nur der kinetische Ansatz für die Acetylenhydrierung angegeben.

In der vorliegenden Arbeit ist die Adsorptionsgleichgewichtskonstante von Ethylen K_{E_y} immer deutlich kleiner als die des Acetylens. Zu diesem Ergebnis kommen auch McGown [30] sowie Borodzinski und Cybulski [42] und geben an, dass die Adsorptionsgleichgewichtskonstante von Acetylen um den Faktor 2000 größer ist als die des Ethylens. Aus diesem Grund wird ($K_{E_y} p_{E_y}$) im Adsorptionsterm von Modell 55 vernachlässigt.

Modell 55 beinhaltet außerdem eine kinetische Gleichung für die Butenbildung, die zuvor nur von Borodzinski und Cybulski [42] berücksichtigt worden ist. In der vorliegenden Arbeit reagieren bis zu 16 % des Acetylens zu Butenen, was in guter Übereinstimmung zu den Ergebnissen von Margitfalvi et al. [44] steht. Daher besitzt die Butenbildung einen wesentlichen Einfluss auf die Stoffbilanz des Acetylens und sollte bei jeder kinetischen Modellierung der C₂-tail end-Selektivhydrierung berücksichtigt werden.

4.2.3 Statistische und thermodynamische Bewertung des kinetischen Modells

An dieser Stelle wird darauf hingewiesen, dass in der Literatur über kinetische Modellierungen häufig keine Standardabweichungen der ermittelten kinetischen Parameter angegeben werden [158], wodurch eine endgültige Beurteilung des kinetischen Modells und seiner Parameter nicht möglich ist. Wie Tabelle 2-6 entnommen werden kann, ist dies auch bei der selektiven Acetylenhydrierung der Fall, da nur Borodzinski und Cybulski [42], Turek [57] sowie Huang et al. [60] Standardabweichungen angeben. Eine thermodynamische Bewertung der kinetischen Parameter wird in keiner dieser Literaturstelle vorgenommen. In der vorliegenden Arbeit wird sowohl eine statistische als auch eine thermodynamische Bewertung von

Modell 55 einschließlich der kinetischen Parameter durchgeführt. Dabei werden die im Kapitel 2.5.2 beschriebenen Kriterien und Größen verwendet. Eine statistische Bewertung über die Fehlerquadratsumme ist bereits bei der Modellselektion erfolgt (siehe Abbildung 4-28 und Abbildung 4-29). Insofern sind noch Residual-Analysen durchzuführen und Paritätsdiagramme zu erstellen. Außerdem werden die Standardabweichungen und die Korrelationskoeffizienten der kinetischen Konstanten bestimmt.

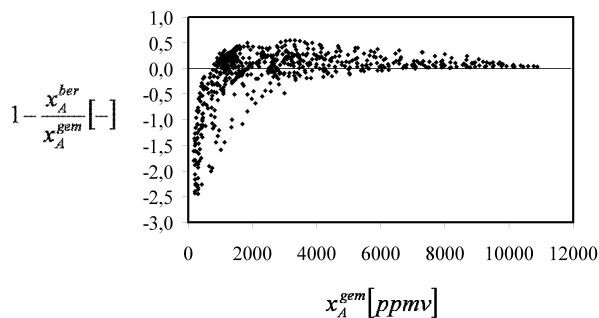


Abbildung 4-32: Residual-Analyse für Acetylen

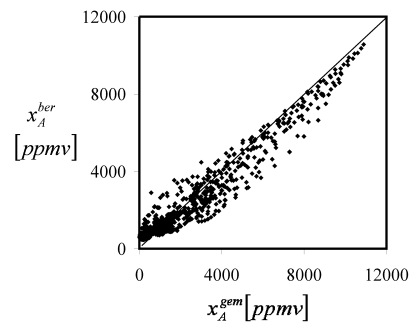


Abbildung 4-33: Paritätsdiagramm für Acetylen

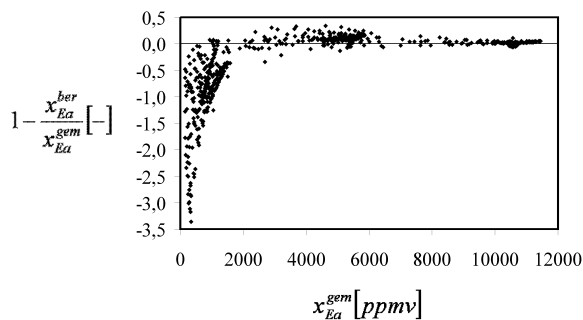


Abbildung 4-34: Residual-Analyse für Ethan

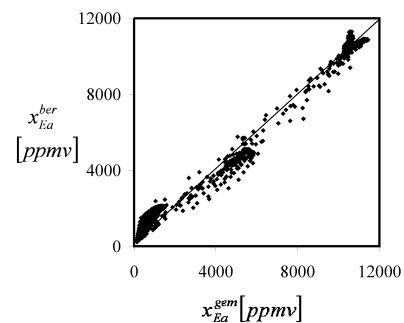


Abbildung 4-35: Paritätsdiagramm für Ethan

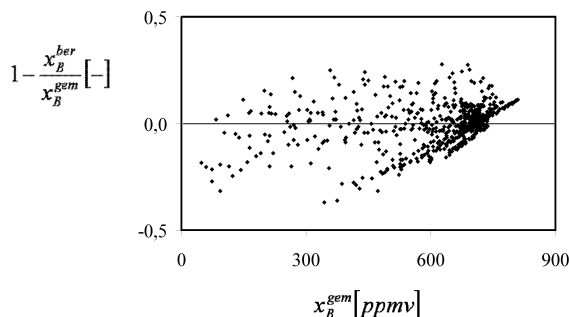


Abbildung 4-36: Residual-Analyse für Buten

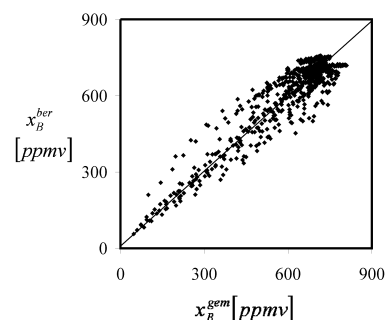


Abbildung 4-37: Paritätsdiagramm für Buten

Die Ergebnisse der Residual-Analysen sind für die Schlüsselkomponenten Acetylen, Ethan und Buten in Abbildung 4-32, Abbildung 4-34 und Abbildung 4-36 dargestellt. Bei Residual-Analysen werden die Abweichungen zwischen den berechneten und den gemessenen Molan-

teilen über dem Messwert dargestellt. Werden alle Messwerte genau nachgerechnet, liegen alle Punkte auf der Waagerechten. Eine Darstellung der Paritätsdiagramme erfolgt für die Schlüsselkomponenten in Abbildung 4-33, Abbildung 4-35 und Abbildung 4-37. Paritätsdiagramme werden durch Auftragung der berechneten Molanteile über den Messwerten erhalten. Liegen alle Punkte auf der diagonalen Gerade, sind die Messwerte exakt nachgerechnet. Demnach lassen sich die Molanteile der Schlüsselkomponenten hinreichend genau durch Modell 55 nachrechnen. Allerdings ergibt sich aus Abbildung 4-32 und Abbildung 4-34, dass Acetylen- und Ethankonzentrationen $> 2000 \text{ ppmv}$ exakter abgebildet werden als geringere Konzentrationen. Als Ursachen für diese Abweichungen werden die Übergänge in andere Reaktionsmechanismen betrachtet, die Modell 55 nicht abbilden kann. Bei geringen Acetylenkonzentrationen findet die Hydrierung des Ethylens auch am Zentrum l_1 statt, was von McGown et al. [28] und Aduriz et al. [27] beschrieben wird. Die weniger gute Anpassung bei Ethankonzentrationen $< 2000 \text{ ppmv}$ ist darauf zurückzuführen, dass in diesem Stadium Acetylen sowohl am Zentren l_1 als auch an l_2 adsorbiert und dort zu Ethylen hydriert wird. Generell entspricht es dem Idealfall, wenn alle bei der Parameterschätzung ermittelten kinetischen Konstanten eine geringe Standardabweichung besitzen und eine geringe Korrelationen untereinander aufweisen [83]. Die relativen Standardabweichungen der kinetischen Parameter von Modell 55 sind jedoch mit ± 13 bis $\pm 59 \%$ sehr hoch (siehe Tabelle 4-11). Bei Untersuchung der Korrelationen zwischen den kinetischen Parametern wird die Korrelationsmatrix verwendet. Diese wird von der Software „SAS“ ausgegeben und ist für die kinetischen Parameter von Modell 55 in Abbildung 4-38 dargestellt. Alle darin enthaltenen Zahlenwerte sind die binären Korrelationskoeffizienten der beiden kinetischen Konstanten, die am Anfang jeder Zeile und am Kopf jeder Spalte stehen.

	$k_{1\infty}$	E_1	$k_{3\infty}$	E_3	$K_{A,13\infty}$	$\Delta_{Ads}H_{A,13}$	$k_{2\infty}$	E_2	$K_{A,2\infty}$	$\Delta_{Ads}H_{A,2}$
$k_{1\infty}$	1,00	-0,03	0,64	0,02	-0,44	-0,10	-0,24	-0,04	0,00	-0,11
E_1	-0,03	1,00	0,17	0,97	-0,62	0,96	-0,19	-0,19	0,38	-0,16
$k_{3\infty}$	0,64	0,17	1,00	0,11	-0,60	0,03	-0,10	-0,22	0,14	-0,21
E_3	0,02	0,97	0,11	1,00	-0,61	0,96	-0,20	-0,15	0,37	-0,15
$K_{A,13\infty}$	-0,44	-0,62	-0,60	-0,61	1,00	-0,50	0,23	0,41	-0,39	0,35
$\Delta_{Ads}H_{A,13}$	-0,10	0,96	0,03	0,96	-0,50	1,00	-0,20	-0,11	0,35	-0,11
$k_{2\infty}$	-0,24	-0,19	-0,10	-0,20	0,23	-0,20	1,00	0,03	-0,66	-0,08
E_2	-0,04	-0,19	-0,22	-0,15	0,41	-0,11	0,03	1,00	-0,58	0,91
$K_{A,2\infty}$	0,00	0,38	0,14	0,37	-0,39	0,35	-0,66	-0,58	1,00	-0,37
$\Delta_{Ads}H_{A,2}$	-0,11	-0,16	-0,21	-0,15	0,35	-0,11	-0,08	0,91	-0,37	1,00

Abbildung 4-38: Korrelationsmatrix der kinetischen Parameter von Modell 55

Der binäre Korrelationskoeffizient r_{hi} lässt sich mit Gleichung (4.2.18) ermitteln und ist nach Ose et al. [159] „ein Maß für die Straffheit des linearen Zusammenhangs“ zwischen zwei kinetischen Konstanten h und i . Die Größen h_q und i_q stehen für die Startwerte und alle Ergebnisse, die für beide kinetischen Konstanten bis zur Erfüllung des Abbruchkriteriums in Gleichung (4.2.1) berechnet werden. Die Größe Q ist die Anzahl der Ergebnisse inklusive des Startwertes. Außerdem werden die kinetischen Konstanten \bar{h} und \bar{i} verwendet, die im letzten Rechenschritt ermittelt werden und somit den kinetischen Konstanten in Tabelle 4-11 entsprechen. Der Korrelationskoeffizient kann Werte zwischen -1 und 1 annehmen. Eine starke Korrelation liegt vor, wenn $|r_{hi}| = 1$ ist. Wird ein Wert von 0 ermittelt, gibt es zwischen beiden kinetischen Konstanten keine Korrelation. Demnach lässt sich aus Abbildung 4-38 schlussfolgern, dass starke Korrelationen insbesondere zwischen E_1 und E_3 , E_1 und $\Delta_{Ads}H_{A,13}$, E_3 und $\Delta_{Ads}H_{A,13}$ sowie E_2 und $\Delta_{Ads}H_{A,2}$ vorliegen.

$$r_{hi} = \frac{\sum_{q=1}^Q (h_q - \bar{h}) \cdot (i_q - \bar{i})}{\sqrt{\sum_{q=1}^Q (h_q - \bar{h}) \cdot \sum_{q=1}^Q (i_q - \bar{i})}} \quad (4.2.18)$$

Die Aktivierungsenergien von Modell 55 sind mit 11 bis 16 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ sehr niedrig. Außerdem stellt sich die Frage, ob Porendiffusion vorliegt, da die Aktivierungsenergien weit unter 41,8 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ liegen [168]. Diese Problematik wird im Kapitel 4.2.4 näher untersucht. Weiterhin sind die hohen Standardabweichungen der Aktivierungsenergien anzuführen. Zusätzlich liegen, wie zuvor beschrieben wird, starke Korrelationen zwischen den Aktivierungsenergien und den Adsorptionseenthalpien vor. Diese Nachteile lassen sich jedoch beseitigen, in dem eine numerische Berechnung der kinetischen Konstanten von Modell 55 erfolgt, bei der die Temperaturabhängigkeit von $K_{A,13}$ und $K_{A,2}$ vernachlässigt wird. Dementsprechend werden die Adsorptionseenthalpien $\Delta_{Ads}H_{A,13}$ und $\Delta_{Ads}H_{A,2}$ auf 0 gesetzt. Die dabei ermittelten kinetischen Konstanten und deren Standardabweichungen sind zusammen mit der Fehlerquadratsumme in Tabelle 4-12 dargestellt. Diese Vorgehensweise begründet sich damit, dass in der Literatur Adsorptionseenthalpien von Acetylen an Pd/Al₂O₃ zwischen 0 und -14 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ angegebenen werden [22, 54, 55, 57]. Diese Werte sind durch kinetische Modellierung ermittelt worden und liegen in guter Übereinstimmung zu denen von Modell 55. Eine Ausnahme bildet der Wert von Vincent und Gonzalez [161], der mit -124 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ deutlich höher liegt. Diese Abweichung lässt sich darauf zurückführen, dass in den kinetischen Messungen ein höherer Temperaturbereich als bei den anderen Autoren untersucht worden ist (siehe Tabelle 4-11).

Gemessene Adsorptionseenthalpien von Acetylen an Pd/Al₂O₃ werden in der Literatur nicht gefunden. Es wird allerdings eine gemessene Adsorptionseenthalpie von Acetylen Pd(100)-Einzelkristallfilmen von $-112 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ angegeben [167]. Außerdem erfolgen DFT-Studien, in denen sich Adsorptionseenthalpien von Acetylen an ungeträgerten Pd/Ag-Legierungen und an Pd(111)-Oberflächen von ca. $-84,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [162] bzw. $-41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [146] ermitteln lassen. Da gemäß Cormack et al. [166] die Adsorptionseenthalpien an Metallfilmen immer deutlich höher ausfallen als an geträgerten Katalysatoren, werden nur die durch kinetische Modellierung ermittelten Adsorptionseenthalpien für Acetylen an Pd/Al₂O₃ berücksichtigt. Diese sind so gering, dass eine Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit von $K_{A,13}$ und $K_{A,2}$ bei der numerischen Ermittlung der kinetischen Konstanten von Modell 55 gerechtfertigt ist.

Tabelle 4-12: Kinetische Konstanten von Modells 55 (ohne Adsorptionseenthalpien)

Kinetische Konstanten	Abschätzung	Standardabweichung
$E_1 [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$	34,3	± 1,2
$E_2 [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$	21,7	± 2,2
$E_3 [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$	33,7	± 1,2
$k_{1\infty} [\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1,5}]$	40,3	± 7,1
$k_{2\infty} [\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-2}]$	$15,2 \cdot 10^{-3}$	± $2,6 \cdot 10^{-3}$
$k_{3\infty} [\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1,5}]$	2,6	± 0,5
$K_{A,13} [\text{bar}^{-1}]$	13,1	± 1,2
$K_{A,2} [\text{bar}^{-1}]$	24,4	± 3,0
$FQS [-]$	19,3	

Es zeigt sich, dass die Aktivierungsenergien höher liegen als bei Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit von $K_{A,13}$ und $K_{A,2}$. Weiterhin haben alle kinetischen Konstanten geringere Standardabweichungen (vgl. Tabelle 4-12 mit Tabelle 4-11). Dabei liegen die relativen Standardabweichungen zwischen ± 3 und ± 21 %. Die bei dieser Berechnung von der Software „SAS“ ausgegebene Korrelationsmatrix der kinetischen Konstanten ist in Abbildung 4-39 dargestellt. Beim Vergleich von Abbildung 4-39 mit Abbildung 4-38 kann geschlussfolgert werden, dass die Korrelationen zwischen den kinetischen Konstanten geringer sind, wenn die Adsorptionseenthalpien auf 0 gesetzt werden. Beim Vergleich der ermittelten Aktivierungsenergien mit Literaturangaben zeigt sich, dass z. T. erheblich höhere, aber auch deutlich niedrigere, Werte berechnet werden (siehe Tabelle 2-6).

	$k_{1\infty}$	E_1	$k_{3\infty}$	E_3	$K_{A,13}$	$k_{2\infty}$	E_2	$K_{A,2}$
$k_{1\infty}$	1,00	-0,49	0,50	-0,03	-0,41	-0,29	0,25	0,01
E_1	-0,49	1,00	-0,06	0,44	0,11	0,17	-0,26	0,09
$k_{3\infty}$	0,50	-0,06	1,00	-0,30	-0,56	-0,12	0,02	0,11
E_3	-0,03	0,44	-0,29	1,00	0,06	0,11	0,09	-0,03
$K_{A,13}$	-0,41	0,11	-0,56	0,06	1,00	0,19	0,08	-0,18
$k_{2\infty}$	-0,29	0,17	-0,12	0,11	0,19	1,00	0,34	-0,79
E_2	0,25	-0,26	0,02	0,09	0,09	0,33	1,00	-0,68
$K_{A,2}$	0,01	0,09	0,10	-0,03	-0,19	-0,79	-0,68	1,00

Abbildung 4-39: Korrelationsmatrix von Modell 55 (ohne Adsorptionsenthalpien)

Bei der thermodynamischen Bewertung von Modell 55 werden zunächst die Aktivierungsenergien E_j und die Adsorptionsenthalpien $\Delta_{Ads}H_i$ aus Tabelle 4-11 hinsichtlich ihrer Vorzeichen untersucht (siehe Kapitel 2.5.2). Alle ermittelten E_j sind positiv und haben damit eine physikalisch-chemische Bedeutung. Die Adsorptionsenthalpien sind negativ und somit ebenfalls thermodynamisch konsistent. Die thermodynamische Bewertung der präexponentiellen Faktoren $K_{A,13\infty}$ und $K_{A,2\infty}$ mit den in Tabelle 2-5 angegebenen Kriterien von Boudart et al. [52] erfolgt in Tabelle 4-13 (Spalte 2 und 3).

Tabelle 4-13: Prüfung von K_{ij} aus Modell 55 auf thermodynamische Konsistenz

Kriterium	Ergebnis für $K_{A,13}$	Ergebnis für $K_{A,2}$ bei $\Delta_{Ads}H_{A,2}$ von	
		-8 kJ·mol ⁻¹	-3 kJ·mol ⁻¹
1) $\Delta_{Ads}S_{A,j}^0 < 0$	-17,1 < 0	3,03 > 0	-11,5 < 0
2) $ \Delta_{Ads}S_{A,j}^0 < S_{G,A}^0$	17,1 < 201	3,03 < 201	11,5 < 201
3) $ \Delta_{Ads}S_{A,j}^0 > 41,8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	17,1 < 41,8	3,03 < 41,8	11,5 < 41,8
4) $\Delta_{Ads}S_{A,j}^0 \leq -51 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} + 0,0014 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \Delta_{Ads}H_{A,j}$	-17,1 > -68,9	3,03 > -62,2	-11,5 > -55,2
Erfüllte Kriterien	1 und 2	2	1 und 2

Sowohl das erste als auch das zweite Kriterium ist für $K_{A,13}$ erfüllt. Bei $K_{A,2}$ lässt sich zwar das zweite Kriterium erfolgreich anwenden, allerdings ist das erste Kriterium nicht erfüllt. Dies sollte jedoch nicht dazu führen, die Konstante $K_{A,2}$ sofort als thermodynamisch inkonsistent einzustufen. Es muss vielmehr darauf hingewiesen werden, dass der Zahlenwert für $K_{A,2\infty}$ gemäß Gleichung (8.3.7) auch im starken Maße von $\Delta_{Ads}H_{A,2}$ abhängt. Der Grund für diese Abhängigkeit ist die bei der numerischen Ermittlung der kinetischen Parameter durchgeführte

Reparametrisierung (siehe Kapitel 8.3). Die in Tabelle 4-11 angegebene hohe Standardabweichung bewirkt, dass $\Delta_{Ads}H_{A,2}$ Werte zwischen -3 und -13 kJ · mol⁻¹ annehmen kann. Daraus lassen sich mit Gleichung (8.3.7) Werte für $K_{A,2\infty}$ von 0,25 bis 8,23 bar⁻¹ berechnen. Dementsprechend nimmt die Änderung der Entropie $\Delta_{Ads}S_{A,13}^0$ Zahlenwerte zwischen -11,5 und 15,5 kJ · mol⁻¹ an. Somit lassen sich mit nahezu gleichen Anteilen positive wie negative Entropieänderungen aus $K_{A,2\infty}$ ermitteln. Folglich kann auch das erste Kriterium für $K_{A,2}$ erfüllt werden, weil sich aus $K_{A,2\infty}$ auch negative Entropieänderungen ergeben. Für $K_{A,2\infty} = 0,25 \text{ bar}^{-1}$ sind die Kriterien von Boudart in Spalte 4 von Tabelle 4-13 dargestellt. Der Einfluss von $\Delta_{Ads}H_{A,13}$ auf $K_{A,13\infty}$ muss aufgrund der geringeren Standardabweichung von $\Delta_{Ads}H_{A,13}$ im Vergleich zu $\Delta_{Ads}H_{A,2}$ nicht näher untersucht werden. Die Kriterien 3 und 4 sind auch unter Berücksichtigung der zuvor dargestellten Abhängigkeiten sowohl für $K_{A,13}$ als auch für $K_{A,2}$ nicht erfüllt. Es wird jedoch trotzdem davon ausgegangen, dass beide Adsorptionsgleichgewichtskonstanten eine physikalisch-chemische Bedeutung besitzen. Diese Annahme stützt sich auf die Angaben von Boudart et al. [52]. Demzufolge lassen sich die vier Kriterien zwar auf 57 kinetische Konstanten $K_{i,j}$ aus Literaturangaben erfolgreich anwenden, woraus allerdings keine Allgemeingültigkeit abgeleitet werden darf. Im Falle von thermodynamischer Konsistenz müssen das erste und das zweite Kriterium immer erfüllt sein, weil sich diese aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik ergeben (siehe Kapitel 2.5.2). Das dritte und das vierte Kriterium sind als weniger streng einzustufen. Diese Kriterien sollen lediglich den Zahlenbereich von $K_{i,j}$ eingrenzen, sind aber für zahlreiche $K_{i,j}$ nicht erfüllt.

4.2.4 Einfluss von Stoff- und Wärmetransport auf die Kinetik

Bei der Überprüfung einer möglichen Überlagerung von Kinetik und Stoff- bzw. Wärmetransport werden die in Kapitel 2.6 und 2.7 angegebenen Kriteriengleichungen verwendet. Die Berechnung der dazu notwendigen Stoffwerte wird im Kapitel 8.2 beschrieben.

Eine Überlagerung der Kinetik durch die Filmdiffusion lässt sich weder mit dem in Gleichung (2.6.7) angegebenen Mears-Kriterium noch mit der Carberry-Zahl in Gleichung (2.6.8) überprüfen. Das Mears-Kriterium scheidet aus, weil ein zylindrischer Katalysator angewendet wird und dieses Kriterium nur bei Kugelgeometrien gilt. Die Carberry-Zahl ist zwar auch für andere Geometrien anwendbar, sie berücksichtigt aber nicht den Einsatz eines Schalenkatalysators. Daher muss das Kriterium zur Überprüfung einer möglichen Überlagerung der Kinetik durch die Filmdiffusion neu abgeleitet werden, wobei folgende Annahmen gelten:

- Es liegt der stationäre Zustand vor, bei dem der am Katalysator reagierende Stoffstrom

$r_j^{gem} \cdot m_R$ und der über die Phasengrenze tretende Stoffstrom \dot{n}_i gleich groß sind.

- Der Stofftransport findet über die gesamte Oberfläche des Katalysators $A_{O,Kat}$ statt.
- Die Reaktionen laufen nur an der hydrieraktiven Katalysatormasse m_R statt, die ausschließlich durch Palladium gebildet wird.

Sind diese Voraussetzungen erfüllt, lassen sich folgende Gleichungen ableiten:

$$\dot{n}_i = \beta_i \cdot A_{O,Kat} \cdot (c_i - c_i^S) = r_j^{gem} \cdot m_R \quad (4.2.19)$$

$$m_R = m_{Kat} \cdot g_{Pd} = \rho_{Kat} \cdot V_{Kat} \cdot g_{Pd} \quad (4.2.20)$$

Das Oberflächen-Volumen-Verhältnis b_{Kat} aus Gleichung (2.6.9) kann bei zylindrischen Katalysatorformlingen mit $h_{Kat} = d_{Kat} = 2 \cdot r_{Kat}$ in folgender Weise vereinfacht werden:

$$b_{Kat} = \frac{A_{O,Kat}}{V_{Kat}} = \frac{3}{r_{Kat}} \quad (4.2.21)$$

Die Filmdiffusion verfälscht die Kinetik nicht, wenn die Konzentrationsdifferenz zwischen der Gas- und der Katalysatoroberfläche ($c_i - c_i^S$) kleiner als 5 % ist. Für eine Reaktion n -ter Ordnung lässt sich aus den Gleichungen (4.2.19) bis (4.2.21) das in Gleichung (4.2.22) angegebene Kriterium ableiten. Dieses Kriterium hat bis auf die Palladiumkonzentration des Katalysators g_{Pd} die Form eines Mears-Kriteriums und wird daher auch als solches bezeichnet.

$$\frac{n \cdot \rho_{Kat} \cdot g_{Pd} \cdot r_{Kat}}{\beta_i} \cdot \frac{r_j^{gem}}{c_i} < 0,15 \quad (4.2.22)$$

In die Berechnung des Mears-Kriteriums gehen die Reaktionsgeschwindigkeiten r_j^{gem} und die Konzentration in der Gasphase c_i als Messgrößen ein. Die Schüttdichte, die Palladiumkonzentration und die Abmessungen des Katalysators sind Konstanten. Die Reaktionsordnungen für Acetylen und Ethylen werden aus dem kinetischen Modell 55 in Abbildung 4-30 übernommen und betragen $n_{A,1} = n_{EY,2} = n_{A,3} = 1$. Die Stoffübergangskoeffizienten β_i lassen sich über die Sherwood-, die Reynolds- und die Schmidt-Zahl berechnen (siehe Kapitel 2.6.1). Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-14 zusammengestellt.

Tabelle 4-14: Ähnlichkeitskennzahlen und Stoffübergangskoeffizienten

Komponente i	Re_P [-]		Sc_i [-]		Sh_i [-]		β_i [$cm \cdot s^{-1}$]	
	min	max	min	max	min	max	min	max
Acetylen			1,7	17,1	1,8	8,2	0,006	0,01
Ethylen	3,1	16,3	1,7	17,0	1,8	8,2	0,006	0,01

Zur Berechnung der Ähnlichkeitskennzahlen in Tabelle 4-14 sind die effektiven Diffusionskoeffizienten der Komponenten in der Gasmischung notwendig (siehe Kapitel 2.6.2). Die dabei erforderliche Tortuosität des Katalysators wird aus den Untersuchungen verschiedener Al_2O_3 - und $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Formlinge durch Dogan und Dogu [77] bzw. durch Satterfield [68] übernommen und beträgt $\tau = 3,0$. Die Diffusionskoeffizienten sind in Tabelle 4-15 abgebildet.

Tabelle 4-15: Diffusionskoeffizienten D_{i-M} in $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Komponente i	$D_{i-M} \cdot 10^3$		$D_{i-M}^M \cdot 10^4$		$D_{i-M}^K \cdot 10^2$		$D_{i-M}^{eff} \cdot 10^4$	
	min	max	min	max	min	max	min	max
Acetylen	2,9	7,8	6,3	16,8	6,0	6,8	6,3	16,4
Ethylen	3,0	7,8	6,4	17,0	5,8	6,5	6,3	16,6

Eine Darstellung des Mears-Kriteriums über dem Verhältnis r_j^{gem}/c_i erfolgt für die drei Reaktionen in Abbildung 4-40 bis Abbildung 4-42. In jeder der drei Abbildungen ist Gleichung (4.2.22) für den minimalen und den maximalen Stoffübergangskoeffizienten (β_i^{min} und β_i^{max}) dargestellt. Das Gebiet zwischen den Verläufen enthält alle Werte, die das Mears-Kriterium in den kinetischen Untersuchungen annehmen kann. Folglich liegt keine Überlagerung von Filmdiffusion und Kinetik vor, da die Grenze des Kriteriums niemals überschritten wird.

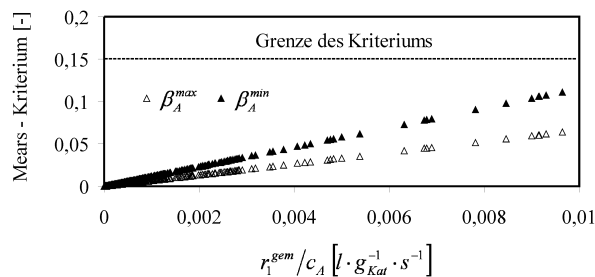


Abbildung 4-40: Mears-Kriterium für Reaktion 1

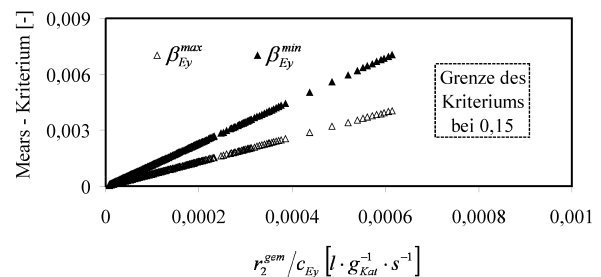


Abbildung 4-41: Mears-Kriterium für Reaktion 2

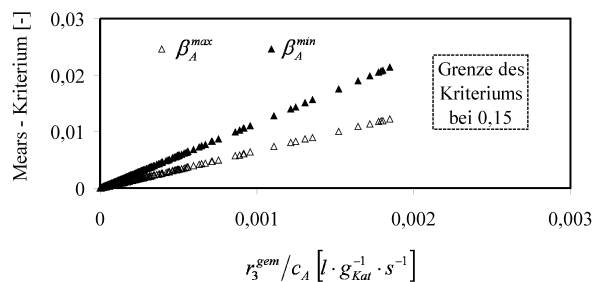


Abbildung 4-42: Mears-Kriterium für Reaktion 3

Eine Verfälschung der Kinetik durch die Porendiffusion lässt sich mit dem Weisz-Prater-Kriterium (WP-Kriterium) in Gleichung (2.6.17) abschätzen. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit auf die katalytisch aktive Schicht des Schalenkatalysators bezogen werden muss. Deswegen wird bei der Anwendung des WP-Kriteriums analog zur Herleitung des Mears Kriteriums die Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Pd-Massenanteil des Katalysators g_{Pd} multipliziert, so dass sich Gleichung (4.2.23) ergibt. Sind die Kriterien erfüllt, liegen die Katalysatorausnutzungsgrade bei $\eta > 0,95$ und die Kinetik wird nicht durch Porendiffusion limitiert. Die charakteristische Katalysatorlänge $l_{c,Kat}$ ist für den vorliegenden Fall von $h_{Kat} = d_{Kat} = 2 \cdot r_{Kat}$ in Gleichung (4.2.24) angegeben.

$$\left. \frac{l_{c,Kat}^2 \cdot \rho_{Kat} \cdot g_{Pd}}{D_{i-M}^{eff}} \cdot \frac{r_j^{gem}}{c_i^S} \right\} \begin{array}{ll} < 6 & \text{bei } n = 0 \\ < 0,6 & \text{bei } n = 1 \\ < 0,3 & \text{bei } n = 2 \end{array} \quad (4.2.23)$$

$$l_{c,Kat} = \frac{1}{b_{Kat}} = \frac{r_{Kat}}{3} \quad (4.2.24)$$

Die strenge Definition des WP-Kriteriums ist in Gleichung (4.2.25) gegeben und ergibt sich aus der Forderung $\eta = 1 \pm 0,05$ [160].

$$\frac{l_{c,Kat}^2 \cdot \rho_{Kat} \cdot g_{Pd}}{D_{i-M}^{eff}} \cdot \frac{r_j^{gem}}{c_i^S} < 0,15 \quad (4.2.25)$$

Die Konzentrationen der drei Schlüsselkomponenten auf der Katalysatoroberfläche c_i^S und in der Gasströmung c_i können als gleich betrachtet werden, da sich aus Gleichung (2.6.3) ein maximaler Unterschied von 0,3 % ermitteln lässt. Die dann heranziehbare Konzentration in der Gasströmung c_i und die Reaktionsgeschwindigkeit r_j^{gem} gehen als Messwerte in die Berechnung des WP-Kriteriums ein. Die Schüttdichte und der Radius des Katalysators sowie die Reaktionsordnungen sind Konstanten. Eine Darstellung des WP-Kriteriums erfolgt für die drei Reaktionen in Abbildung 4-43 bis Abbildung 4-45. Dabei wird Gleichung (4.2.23) in Abhängigkeit von r_j^{gem}/c_i^S für den minimalen und den maximalen effektiven Diffusionskoeffizient ($D_{i-M}^{eff,min}$ und $D_{i-M}^{eff,max}$) dargestellt. Das Gebiet zwischen beiden Verläufen beinhaltet alle Werte, die das WP-Kriterium in den kinetischen Untersuchungen im Laborreaktor aufweisen kann. Der Katalysatorausnutzungsgrad ist bei allen 720 Messbedingungen größer als 95 %. Infolgedessen wird die Kinetik der drei Reaktionen nicht durch die Porendiffusion überlagert. Allerdings ist das strenge WP-Kriterium aus Gleichung (4.2.25) für die Hydrierung von Ace-

tylen zu Ethylen bei 9 der 720 Messbedingungen nicht erfüllt (siehe Abbildung 4-43). Es wird dennoch angenommen, dass die Kinetik der drei Reaktionen nicht durch die Porendiffusion limitiert wird, weil ein Katalysatorausnutzungsgrad von immerhin 92 % niemals unterschritten wird. Die großen Porendurchmesser d_{Po} des Katalysators und die hohen Reaktionsdrücke P bewirken, dass vorwiegend Molekulardiffusion auftritt (siehe Abbildung 2-26 und Abbildung 2-27). Der effektive Diffusionskoeffizient wird daher hauptsächlich durch den Anteil des Diffusionskoeffizienten bei Molekulardiffusion bestimmt. Außerdem sind die Stofftransportgeschwindigkeiten im Schnitt doppelt so hoch wie die Reaktionsgeschwindigkeiten, was durch die hohen Volumenströme und geringen Palladiumkonzentration hervorgerufen wird. So beträgt z.B. die Reaktionsgeschwindigkeit $r_1 \cdot m_{Kat} = 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$, während eine Stofftransportgeschwindigkeit des Acetylens von $\dot{n}_A = 1,96 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ vorliegt. Das abschließende Fazit lautet, dass alle kinetischen Untersuchungen ohne Limitierung durch die Film- oder die Porendiffusion durchgeführt worden sind.

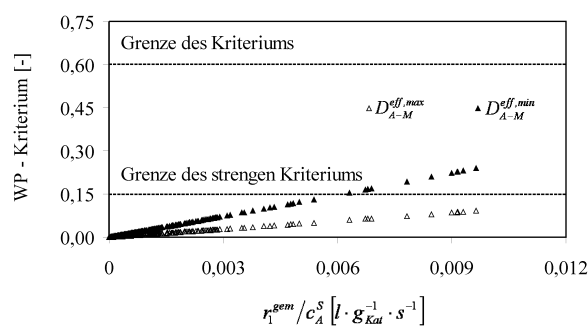


Abbildung 4-43: WP-Kriterium für Reaktion 1

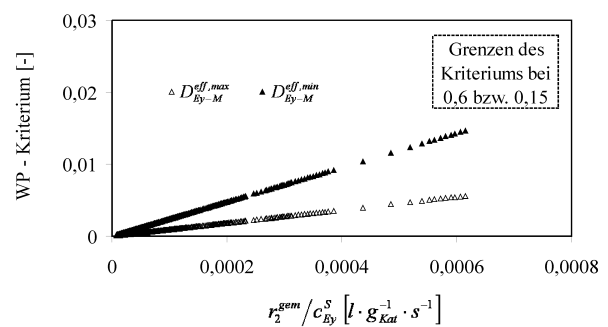


Abbildung 4-44: WP-Kriterium für Reaktion 2

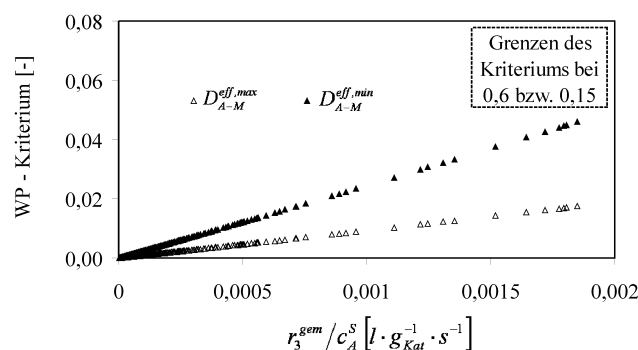


Abbildung 4-45: WP-Kriterium für Reaktion 3

Eine Beeinflussung der Kinetik durch den Wärmetransport von der Gasphase über die Katalysatoroberfläche zum Korninneren lässt sich über die dritte und vierte Damköhler-Zahl in

Gleichung (2.7.4) bzw. (2.7.6) überprüfen. Durch die Berücksichtigung des Pd-Massenanteils g_{Pd} ergeben sich die in den Gleichungen (4.2.26) und (4.2.27) angegebenen Kriterien.

$$DaIII_j = \left| \frac{\Delta_R H_j \cdot r_{Kat} \cdot \rho_{Kat} \cdot g_{Pd} \cdot \frac{r_j^{gem}}{T_G}}{\alpha_{G-Kat}} \right| < 0,15 \cdot \frac{R \cdot T_G}{E_j} \quad (4.2.26)$$

$$DaIV_j = \left| \frac{\Delta_R H_j \cdot r_{Kat}^2 \cdot \rho_{Kat} \cdot g_{Pd} \cdot \frac{r_j^{gem}}{T^S}}{\lambda_{Kat}} \right| < 0,4 \cdot \frac{R \cdot T^S}{E_j} \quad (4.2.27)$$

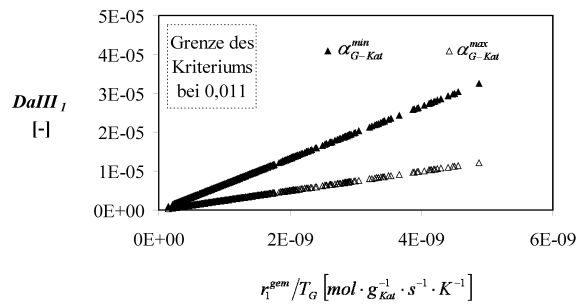
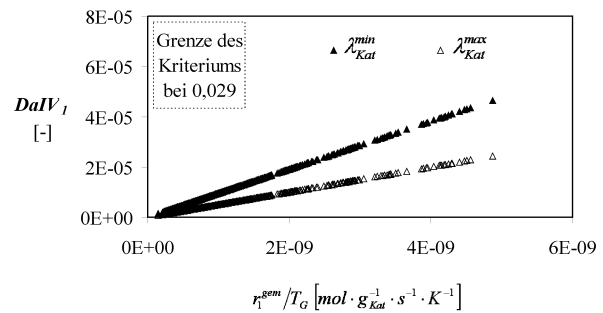
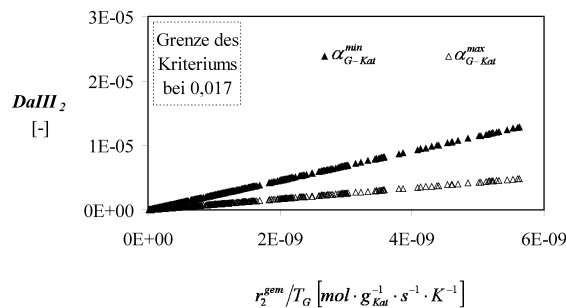
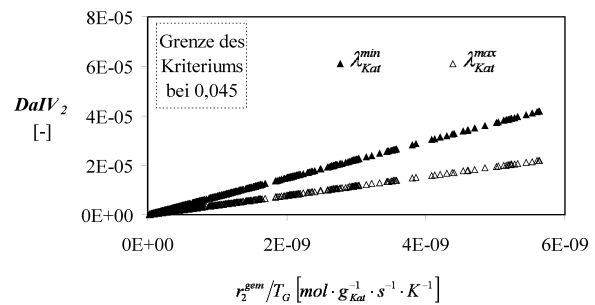
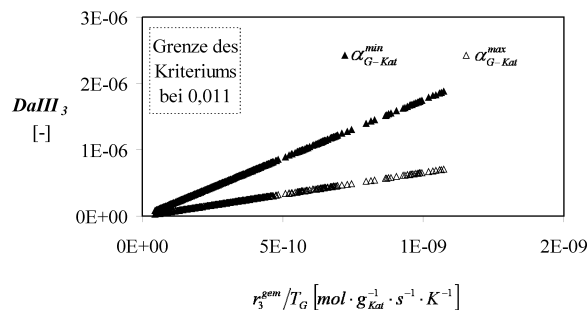
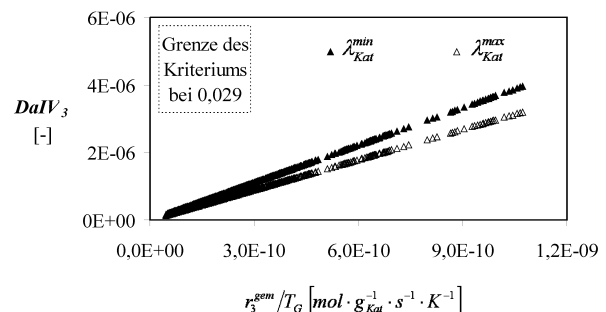
Der Wärmeübergangskoeffizient zwischen Gas- und Katalysator α_{G-Kat} lässt sich über die Wärmeleitfähigkeit des Gases sowie über die Nusselt- und die Prandtl-Zahl ermitteln. Als Wärmeleitfähigkeit des Katalysators λ_{Kat} wird die Wärmeleitfähigkeit des Trägers verwendet, der zu 99,6 % aus Al_2O_3 besteht. Die verwendeten Stoffwerte und Ähnlichkeitskennzahlen sind in Tabelle 4-16 angegeben.

Tabelle 4-16: Stoffwerte und Ähnlichkeitskennzahlen für den Wärmetransport

$\bar{\lambda}_G [W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}]$		$Pr_A [-]$		$Nu_A [-]$		$\alpha_{G-Kat} [W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}]$		$\lambda_{Kat} [W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}]$	
max	min	max	min	max	min	max	min	max	min
0,053	0,028	17,1	1,7	10,3	7,4	107	40	28 (30 °C)	16 (100 °C)

Die Reaktionsenthalpien, die Aktivierungsenergien und die Katalysatoreigenschaften gehen als Konstanten in die Gleichungen (4.2.26) und (4.2.27) ein und sind in Abbildung 2-8, Tabelle 4-11 und Tabelle 3-1 angegeben. Für die Reaktionsenthalpie der Butenbildung lässt sich als gemittelte Reaktionsenthalpie $\Delta_R H_3 = -109 kJ \cdot mol^{-1}$ einsetzen, weil hauptsächlich 1-Buten und trans-2-Buten gebildet werden. Aus Gleichung (2.7.1) ergibt sich, dass der Temperaturunterschied zwischen der Gas- und der Katalysatorphase für alle Messbedingungen $< 0,1 \text{ °C}$ ist. Daher kann $T^S = T_G$ gesetzt werden. Die dritte und die vierte Damköhler-Zahl sind somit nur vom Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit zur Gastemperatur r_j^{gem}/T_G abhängig. Diese Abhängigkeiten werden für den maximalen und den minimale Wärmeübergangskoeffizient (α_{G-Kat}^{max} und α_{G-Kat}^{min}) bzw. für die maximale und für die minimale Wärmeleitfähigkeit des Katalysators (λ_{Kat}^{max} und λ_{Kat}^{min}) in Abbildung 4-46 bis Abbildung 4-51 dargestellt. Die Grenzen der Damköhler-Zahlen werden bei allen Messbedingungen eingehalten. Insofern

liegen zwischen Gas, Katalysatoroberfläche und Korninneren immer isotherme Verhältnisse vor und der Wärmetransport muss bei der Kinetikmodellierung nicht berücksichtigt werden.

Abbildung 4-46: $DaIII$ für Reaktion 1Abbildung 4-47: $DaIV$ für Reaktion 1Abbildung 4-48: $DaIII$ für Reaktion 2Abbildung 4-49: $DaIV$ für Reaktion 2Abbildung 4-50: $DaIII$ für Reaktion 3Abbildung 4-51: $DaIV$ für Reaktion 3

4.3 Berechnung eines Bypass-Reaktors

Der Bypass-Reaktor eines Kunden der KataLeuna GmbH Catalysts ist mit 75 kg des Katalysators C gefüllt worden, da sich dieser in den Langzeituntersuchungen im Laborreaktor als ein geeigneter technischer Katalysator für die C_2 -tail end-Selektivhydrierung erwiesen hat und mehrfach regenerierbar ist. Der Bypass-Reaktor wird parallel zu einem technischen Reaktor betrieben und ist als Schüttbettreaktor mit Wärmeisolierung ausgeführt. Es soll eine ausgewählte stationäre Betriebsbedingung nachgerechnet werden, die zusammen mit der Reaktor-

geometrie in Tabelle 4-17 gegeben ist. Vier gemessene Temperaturen lassen sich berechnen, weil vier axial angeordnete Temperaturmessstellen im Bypass-Reaktor vorhanden sind. Die Konzentrationen der Komponenten werden nur am Reaktoreintritt und -austritt gemessen, wodurch ausschließlich die Austrittskonzentrationen nachgerechnet werden können. Allerdings nimmt der Anlagenbetreiber keine Messung der Butenkonzentration vor.

Tabelle 4-17: Ausgewählte Betriebsbedingung und Geometrie des Bypass-Reaktors

Gaszusammensetzung [<i>Mol-%</i>]			Temperaturmessung	
Komponente	Eingang	Ausgang	Position [<i>mm</i>]	Temperatur [<i>°C</i>]
Acetylen	1,0227	0,45116	0	35
Wasserstoff	0,81769	0,09353	175	47
Ethylen	78,6129	79,6627	325	59
Ethan	19,5465	19,7926	475	60
Buten	-	-	625	62
Gasstrom [<i>m³·h⁻¹</i>]		365	Katalysatorhöhe [<i>mm</i>]	700
Druck [<i>bar</i>]		18,5	Reaktordurchmesser [<i>mm</i>]	400

In dem Bypass-Reaktor liegt eine Pfropfenströmung vor, weil das Kriterium in Gleichung (2.8.4) erfüllt ist:

$$\frac{L}{d_{c,Kat}} = 137 > 100$$

Die axiale Stoff- und Wärmeleitung müssen nicht berücksichtigt werden, weil das Kriterium in Gleichung (2.8.1) gültig ist:

$$Bo = 349 > 100$$

Radiale Transporthemmungen treten nicht auf, weil vernachlässigbar kleine Temperatur- und Konzentrationsgradienten zwischen Gas und Katalysator vorliegen (siehe Kapitel 4.2.4). Auch der Druckverlust ist mit 0,1 *bar* vernachlässigbar klein. Somit sind alle Kriterien für die Anwendbarkeit eines stationären, quasihomogenen und eindimensionalen Modells zur Berechnung eines isobaren und adiabaten Reaktors erfüllt. Die axialen Verläufe der Stoffänderungsgrade und der Temperatur lassen sich ermitteln, indem die Stoffbilanzen für die Schlüsselkomponenten in Gleichung (2.8.5) und die Wärmebilanz in Gleichung (2.8.6) simultan gelöst werden. Es entsteht ein System aus vier gewöhnlichen, nichtlinearen Differentialglei-

chungen, das nur numerisch lösbar ist. Die Lösung wird in der Software „MATLAB“ programmiert. Der verwendete Programmcode ist im Anhang in Abbildung 8-1 dargestellt. Acetylen wird als Bezugskomponente k festgelegt. In Abbildung 4-52 werden die berechneten sowie die gemessenen Temperaturen und Stoffänderungsgrade U_i der Schlüsselkomponenten in Abhängigkeit der Reaktorlänge x gezeigt. Alle Messgrößen lassen sich sehr gut durch das Reaktormodell nachrechnen. Folglich sind quasihomogene und eindimensionale Reaktormodelle grundsätzlich zur Berechnung von adiabaten C₂-tail end-Selektivhydrierreaktoren geeignet, was andere Autoren bestätigen [114-116].

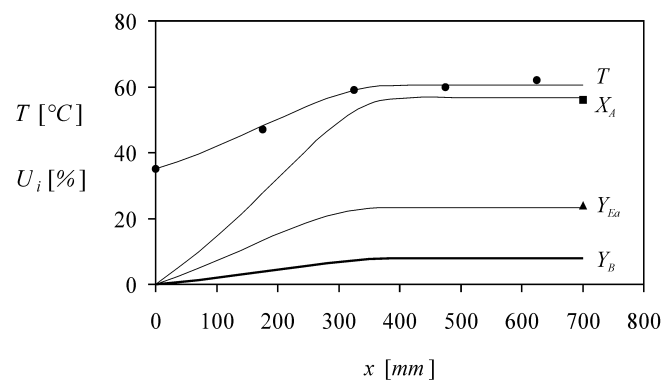


Abbildung 4-52: Nachrechnung der Messwerte aus dem Bypass-Reaktor (Y_B wird nur berechnet, Messwerte aus der technischen Anlage liegen nicht vor.)

Die Stoffwerte zur Berechnung des Bypass-Reaktors werden bei einer gemittelten Reaktortemperatur von 50 °C und der Gaszusammensetzung am Reaktoreintritt berechnet und sind in Tabelle 4-18 mit ihrer relativen Änderung im Parameterbereich des Bypass-Reaktors zusammengestellt. Die relative Änderung der Stoffwerte fällt gering aus, weil sich die Temperatur und die Gaszusammensetzung im Bypass-Reaktor nur wenig ändern (siehe Tabelle 4-17). Die Stoffwerte lassen sich demnach als Konstanten betrachten. Die Stoffwertberechnung wird im Kapitel 8.2 beschrieben.

Tabelle 4-18: Stoffwerte und ihre relative Änderung

Stoffwert	Zahlenwert	relative Änderung [%]
\bar{c}_p	$49,03 \text{ kJ} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	± 6
$\bar{\mu}_G$	$1,122 \cdot 10^{-5} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	± 5
\bar{M}	$28,29 \text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$	± 1
$\bar{\rho}_G$	$21,415 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	± 8

5 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wird die C₂-tail end-Selektivhydrierung an den Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren A, B und C sowie am Pd/Al₂O₃-Schalenkatalysator D untersucht. Dabei lassen sich folgende drei Hauptziele formulieren:

1. Durch katalytische Untersuchungen in einem Laborreaktor ist der Katalysator mit der höchsten Langzeitstabilität zu ermitteln, da dieser Katalysator auch beim großtechnischen Einsatz am besten abschneiden wird.
2. Mit dem langzeitstabilsten Katalysator werden kinetische Untersuchungen durchgeführt, um durch eine Modellierung und einen Vergleich verschiedener Geschwindigkeitsansätze einen geeigneten Ansatz zur Beschreibung der Prozesskinetik zu finden.
3. Dieser kinetische Geschwindigkeitsansatz wird dazu verwendet, einen mit dem langzeitstabilsten Katalysator gefüllten Bypass-Reaktor zu berechnen.

Zur Bewertung der Langzeitstabilität werden katalytische Untersuchungen in einem Laborreaktor unter technischen Testbedingungen durchgeführt. Der Pd/Al₂O₃-Katalysator D weist bereits während eines 60-stündigen Tests eine schnellere Deaktivierung als die Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysatoren A, B und C auf. Bei Langzeittests stellt sich dann nach einer Versuchsdauer von mehr als 100 h heraus, dass der Katalysator C langzeitstabiler als die Katalysatoren A und B ist. Der Katalysator C eignet sich daher unter den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Katalysatoren am besten für einen großtechnischen Einsatz in einem C₂-tail end-Selektivhydrierreaktor.

Die höhere Langzeitstabilität des Katalysators C lässt sich mit den physikalisch-chemischen Charakterisierungsdaten der frischen und der gebrauchten Katalysatoren begründen. Durch XPS-Analysen und Dispersitätsmessungen sowie durch die Katalysatorzusammensetzung erfolgt der Nachweis, dass das Palladium beim Katalysator C stärker durch Silber verdünnt wird als bei den Katalysatoren A und B. Durch die stärkere Verdünnung des Palladiums laufen Nebenreaktionen wie die Totalhydrierung des Acetylens oder die Bildung von oligomeren Produkten im geringeren Umfang ab. Außerdem lässt sich durch XPS-Untersuchungen aufzeigen, dass nur am Katalysator C eine Silberanreicherung auf der Oberfläche vorliegt. Eine elektronische Beeinflussung des Palladiums durch das Silber kann hingegen nicht nachgewiesen werden. In Übereinstimmung mit Literaturangaben wird deshalb geschlussfolgert, dass

der Ensembleeffekt einen größeren Einfluss auf die Performance des Katalysatorsystems Pd-Ag/Al₂O₃ ausübt als der Ligandeneffekt. Bei Untersuchungen der gebrauchten Katalysatoren werden beim Katalysator C die geringsten Kohlenstoffablagerungen gemessen, die sich aufgrund von Nebenreaktionen bilden und eine Deaktivierung des Katalysators bewirken. Mit Hilfe von TPD/TPO-Messungen wird festgestellt, dass sich in den Langzeittests leichte, schwere und stark gebundene Kohlenwasserstoffverbindungen auf den Katalysatoren A, B und C ablagern. Diese Kohlenwasserstoffe lassen sich in unterschiedlichen Temperaturbereichen mobilisieren, wobei die stark gebundenen Verbindungen erst durch ein Abbrennen bei Temperaturen oberhalb von 420 °C beseitigt werden können.

Weiterhin kann der Katalysator C mindestens fünfmal ohne signifikanten Performanceverlust im Langzeittest regeneriert werden. Allerdings muss der Katalysator bei der Regeneration zunächst in Luft bei 475 °C und anschließend in Wasserstoff bei 120 °C thermisch nachbehandelt werden, um stark gebundenen Kohlenwasserstoffablagerungen auf dem Katalysator abzubrennen bzw. das oxidische Palladium und das oxidische Silber zu reduzieren.

Demnach vereinigen sich im Katalysator C zwei wichtige Eigenschaften, die ein technischer Katalysator für die C₂-tail end-Selektivhydrierung aufweisen muss – Langzeitstabilität und Regenerationsfähigkeit.

Aufgrund der höchsten Langzeitstabilität werden die kinetischen Messungen mit dem Katalysator C durchgeführt. Zuvor erfolgen jedoch Voruntersuchungen, um eine mögliche Überlagerung von Kinetik und Stofftransport auszuschließen sowie reproduzierbare Versuchsergebnisse zu erhalten. Bei den kinetischen Messungen wird ein Versuchsplan verwendet, der sich über die statistische Versuchsplanung mit der Software „STATISTICA“ aufstellen lässt. Die mit diesem Versuchsplan gewonnenen Messdaten bestehen aus Temperaturen sowie den Molanteilen der Komponenten.

An diese Messdaten werden mit der Statistik-Software „SAS“ 77 verschiedene kinetische Geschwindigkeitsansätze angepasst. Bei der Ermittlung eines geeigneten kinetischen Modells zur quantitativen Beschreibung der Prozesskinetik scheiden 32 Modelle aufgrund einer Fehlerquadratsumme > 60 aus. Daraufhin werden die kinetischen Konstanten der übrigen 45 Modelle überprüft und nur Modelle mit signifikant positiven Konstanten weiter betrachtet. Durch diese Vorgehensweise verringert sich die Anzahl der kinetischen Modelle auf drei. Das Modell mit der kleinsten Fehlerquadratsumme und signifikant positiven kinetischen Konstanten ist Modell 55. Dieses Modell eignet sich daher am besten zur quantitativen Beschreibung der

Prozesskinetik der C₂-tail end-Selektivhydrierung. Das kinetische Modell 55 ist der erste kinetische Geschwindigkeitsansatz für die C₂-tail end-Selektivhydrierung an einem technischen Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysator, obwohl dieses Katalysatorsystem großtechnisch derzeit am häufigsten angewendet wird. Mathematisch lässt sich das kinetische Modell aus einem Langmuir-Hinshelwood-Reaktionsmechanismus ableiten und ist bisher niemals zuvor als das beste Modell zur quantitativen Beschreibung der C₂-tail end-Selektivhydrierung veröffentlicht worden. Modell 55 basiert auf zwei unterschiedlichen aktiven Zentren für die Acetylen- und die Ethylenhydrierung. Außerdem ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Acetylenhydrierung zu Ethylen die Anlagerung des ersten Wasserstoffatoms, während die Anlagerung des zweiten Wasserstoffatoms bei der Ethylenhydrierung geschwindigkeitsbestimmend ist. Eine Besonderheit des kinetischen Modells 55 ist die Berücksichtigung der Butenbildung. Bis zu 16 % des Acetylens werden dabei umgesetzt, wodurch die Butenbildung bei kinetischen Modellierungen der C₂-tail end-Selektivhydrierung immer zu berücksichtigen ist.

Die kinetischen Konstanten von Modell 55 werden sowohl statistisch als auch thermodynamisch bewertet. Bei der statistischen Bewertung des kinetischen Modells zeigt sich, dass die gemessenen Konzentrationen von Acetylen, Ethan und Buten über einen weiten Bereich hinreichend genau nachgerechnet werden. Allerdings ist dieses Modell nicht in der Lage, Acetylen- und Ethankonzentrationen < 2000 ppmv genau abzubilden. Ein weiterer Nachteil von Modell 55 ist, dass die kinetischen Konstanten hohe Standardabweichungen und hohe Korrelationskoeffizienten aufweisen. Diese Größen lassen sich jedoch verringern, wenn bei der numerischen Ermittlung der kinetischen Parameter die Adsorptionseenthalpien von Acetylen auf 0 gesetzt werden. Diese Vorgehensweise basiert auf der Annahme, dass die Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsgleichgewichtskonstanten von Acetylen vernachlässigbar ist. Diese Annahme stützt sich auf die in der Literatur angegebenen geringen Adsorptionseenthalpien für Acetylen an Pd/Al₂O₃-Katalysatoren (0 bis -14 kJ·mol⁻¹). Bei der thermodynamischen Bewertung der kinetischen Konstanten von Modell 55 zeigt sich, dass alle Aktivierungsenergien E_j positiv und alle Adsorptionseenthalpien $\Delta_{Ads}H_{i,j}$ negativ sind. Somit besitzen diese kinetischen Konstanten eine physikalisch-chemische Bedeutung. Die thermodynamische Konsistenz der Adsorptionsgleichgewichtskonstanten $K_{i,j}$ wird mit den Kriterien von Boudart et al. [52] nachgewiesen.

Durch die Anwendung der Kriteriengleichungen von Mears sowie von Weisz-Prater lässt sich beweisen, dass die Kinetik nicht vom Stofftransport überlagert wird. Die Kinetik wird ebenfalls nicht durch den Wärmetransport limitiert, da die Kriterien für die dritte und vierte Damköhler-Zahl bei allen Messbedingungen eingehalten werden.

Die erste industrielle Anwendung des Katalysators C erfolgt in einem Bypass-Reaktor, der parallel zu einer großtechnischen C₂-tail end-Selektivhydrierung geschaltet ist. Eine stationäre Betriebsbedingung in diesem Bypass-Reaktor wird ausgewählt, um diese mit einem pseudo-homogenen, eindimensionalen Reaktormodell in adiabater Betriebsweise nachzurechnen. Dieses Reaktormodell enthält als kinetischen Geschwindigkeitsansatz das Modell 55 und kann die ausgewählte Betriebsbedingung ausgezeichnet wiedergeben. Allerdings ist zu bemerken, dass in großtechnischen Reaktoren für die C₂-tail end-Selektivhydrierung Acetylenrestkonzentrationen im Bereich von 1 *ppmv* erreicht werden müssen. Mit Modell 55 können jedoch nur Acetylen- und Ethankonzentrationen im Bereich > 2000 *ppmv* hinreichend genau wiedergegeben werden. Damit ist auch das Reaktormodell nur in diesem Konzentrationsbereich anwendbar. Eine gesicherte Auslegung weiterer C₂-tail end-Selektivhydrierreaktoren beschränkt sich daher auf Acetylen- und Ethankonzentrationen > 2000 *ppmv*.

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, dass sich ein großtechnisch geeigneter Katalysator für die C₂-tail end-Selektivhydrierung durch eine hohe Langzeitstabilität auszeichnen muss und sich daher nur durch Langzeittests ermitteln lässt. Der dabei ermittelte langzeitstabilste Katalysator besitzt auch nach fünf Regenerationen eine vergleichbare Performance im Langzeittest wie die frische Probe. Weiterhin wird durch kinetische Messungen und kinetische Modellierungen sowie durch statistische und thermodynamische Auswahl- und Bewertungsverfahren ein theoretisch ableitbarer kinetischer Geschwindigkeitsansatz gefunden, der die kinetischen Messdaten am besten widerspiegelt. Außerdem ist die Berechnung eines mit dem langzeitstabilsten Katalysator gefüllten Bypass-Reaktors erfolgreich. Dabei wird der Geschwindigkeitsansatz mit der besten Anpassung an die kinetischen Messdaten verwendet.

Ferner muss darauf hingewiesen werden, dass die Natur der aktiven Zentren bei der C₂-tail end-Selektivhydrierung an Pd-Katalysatoren noch nicht vollständig aufgeklärt ist. Außerdem bestehen aufgrund der geringen Metallbeladung erhebliche Schwierigkeiten bei der Charakterisierung von technischen C₂-tail end-Selektivhydrierkatalysatoren. Zur Aufklärung der Natur der aktiven Zentren und zur Beseitigung der Schwierigkeiten bei der Katalysatorcharakterisierung sind weitere Grundlagenforschungen erforderlich.

6 Symbol-, Index- und Abkürzungsverzeichnis

deutsche Symbole

A	Fläche [m^2]
a	Flächenbedarf eines Oberflächenatoms [nm^2]
B	Faktor zur Berechnung der Viskosität [-]
b	Oberflächen-Volumen-Verhältnis [m^{-1}]
Bo	Bodenstein-Zahl [-]
c	Molkonzentration [$mol \cdot l^{-1}$]
c_p	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck [$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$]
D	Diffusionskoeffizient [$cm^2 \cdot s^{-1}$]
d	Durchmesser [mm] oder Kristallitgröße [nm]
E	Energie [$kJ \cdot mol^{-1}$] bzw [eV]
E_j	Aktivierungsenergie [$kJ \cdot mol^{-1}$]
E_B	Bindungsenergie [eV]
F	Dispersitätsmaß [$mol_G \cdot mol_{Metall}^{-1}$]
f	substanzspezifische Korrekturfaktoren für die Gaschromatographie [-]
FQS	Fehlerquadratsumme [-]
G	Massenstromdichte [$kg \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$]
g	Massenanteil [-]
$GHSV$	Gas Hourly Space Velocity (Katalysatorbelastung) [$m^3 \cdot m_{Kat}^{-3} \cdot h^{-1}$]
H	molare Enthalpie [$kJ \cdot mol^{-1}$]
h	kinetischer Parameter in Gleichung (4.2.3) und (4.2.18) [<i>Einheit des Parameters</i>]
i	2. kinetischer Parameter in Gleichung (4.2.18) [<i>Einheit des Parameters</i>]
K	Adsorptionsgleichgewichtskonstante [bar^{-1}]
K_∞	Präexponentieller Faktor der Adsorptionsgleichgewichtskonstante [bar^{-1}]
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante [$mol \cdot s^{-1} \cdot g_{Kat}^{-1}$]
k_∞	Präexponentieller Faktor der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante [$mol \cdot s^{-1} \cdot g_{Kat}^{-1}$]
L	Höhe der Katalysatorschüttung [mm] oder Anzahl der aktiven Zentren [-]
l	Länge [mm] oder aktives Zentrum [-]
M	Molare Masse [$kg \cdot kmol^{-1}$]
m	Masse [g]

M'	Anzahl der Reaktionen [-]
MV	Wasserstoff-Acetylen-Molverhältnis [-]
N'	Anzahl der Komponenten [-]
N_A	Avogadrokonstante = $6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Nu	Nusselt-Zahl [-]
n_i	Molzahl [mol]
$n_{i,j}$	Reaktionsordnung [-]
P	Druck [bar]
p	Partialdruck [bar]
Pe	Peclet-Zahl [-]
Pr	Prandtl-Zahl [-]
Q	Anzahl der ermittelten kinetischen Konstanten inklusive dem Startwert [-]
R_i	Stoffänderungsgeschwindigkeit [$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot g_{Kat}^{-1}$]
R	universelle Gaskonstante = $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
r	Radius [mm]
r_j	Reaktionsgeschwindigkeit [$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot g_{Kat}^{-1}$]
Re	Reynoldszahl [-]
S	Selektivität [%]
s	Selektivität [-]
$S_{i,j}$	molare Entropie [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]
Sc	Schmidt-Zahl [-]
Sh	Sherwood-Zahl [-]
T	Temperatur [K] bzw. [°C]
t	Zeit [h]
U	Stoffänderungsgrad [-]
V	Volumen [l]
VG	Verdünnungsgrad [%]
W	Anzahl der Messwerte [-]
X	Umsatz [%]
x	Ortskoordinate [mm]
x_i	Molanteil [-]
Y	Ausbeute [%]
Z	Wichtungsfaktor [-]
z	Realgasfaktor [-]

griechische Symbole

α	Wärmeübergangskoeffizient [$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$]
β	Stoffübergangskoeffizient [$m \cdot s^{-1}$]
Γ	Faktor zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit in Gleichung (8.2.6) [-]
γ	Anzahl der an einer Reaktion beteiligten aktiven Zentren [-] oder Oberflächenspannung [$N \cdot m^{-1}$]
Δ	Differenz oder Änderung [Einheit des nachfolgenden Symbols]
δ	Breite der aktiven Schicht eines Schalenkatalysators [μm]
ε	Porosität [-]
ζ	Faktor zur Berechnung der Viskosität in Gleichung (8.2.4) [-]
η	Katalysatorausnutzungsgrad [-]
λ	Wärmeleitfähigkeitskoeffizient [$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$]
μ	dynamische Viskosität [$kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$]
ν	stöchiometrischer Koeffizient [-] oder Diffusionsvolumen [$m^3 \cdot mol^{-1}$]
Θ	Kontaktwinkel [$^{\circ}$]
ρ	Dichte [$kg \cdot m^{-3}$]
σ	Standardabweichung [-]
τ	Tortuosität [-]
Φ	Austrittsarbeit [eV]
ϕ	Volumenanteil [-]
φ'	Weisz-Modul [-]

Indizes unten

<i>A</i>	Acetylen
<i>Abl</i>	Ablagerungen
<i>Ads</i>	Adsorption
<i>Ag</i>	Silber
<i>ax</i>	axial
<i>B</i>	Buten
<i>CO</i>	Kohlenmonoxid
<i>C</i>	Kohlenstoff
<i>c</i>	charakteristisch

<i>Ea</i>	Ethan
<i>Ey</i>	Ethylen
<i>F</i>	Formling
<i>G</i>	Gas
<i>Ger</i>	Gerüst
<i>H</i>	Wasserstoffatom
<i>H₂</i>	Wasserstoffmolekül
<i>Hg</i>	Quecksilber
<i>In</i>	Inertmaterial
<i>i</i>	Komponente
<i>j</i>	Reaktion oder 2. Komponente im binären Gemisch in Gleichung (8.2.3)
<i>k</i>	Bezugskomponente
<i>Kat</i>	Katalysator
<i>kin</i>	kinetisch
<i>kr</i>	kritisch
<i>M</i>	Mischung
<i>O</i>	Oberfläche
<i>P</i>	Partikel
<i>Ph</i>	Photon
<i>Pd</i>	Palladium
<i>Po</i>	Pore
<i>Q</i>	Querschnitt
<i>q</i>	Laufindex für die Berechnungsschritte bei einer Parameterschätzung
<i>R</i>	Reaktion
<i>r</i>	reduziert
<i>rev</i>	reversibel
<i>RS</i>	Randschicht
<i>Schm</i>	Schmelz
<i>Sig</i>	Signal
<i>Therm</i>	Thermostat
<i>V</i>	Volumen
<i>w</i>	Laufindex der Messwerte

Indizes oben

0	Anfangszustand oder Normzustand bezüglich Druck
ber	berechnet
eff	effektiv
gem	gemessen
I	Inneres
K	Knudsendiffusion
M	Molekulardiffusion
max	maximal
min	minimal
N	normiert
real	real
S	Oberfläche
schein	scheinbar
u	unterer Druckbereich ($< 10 \text{ bar}$)

Symbol überstrichen: mittlere, zusammengesetzte oder optimierte Größe

Symbol überpunktet: Durchsatz oder zeitbezogene Größe

Abkürzungen

BET	Oberflächenbestimmung nach Brunauer, Emmett und Teller [72]
DTG	Derivativ-Thermogravimetrie
DUD	Don't Use Derivatives (Sekantenverfahren in „SAS“)
ESMA	Elektronenstrahlmikroanalyse
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
FID	Flammenionisationsdetektor
FQS	Fehlerquadratsumme
GC	Gaschromatograph
HDPE	High Density Polyethylene
IR	Infrarot
LH	Kinetischer Ansatz nach Langmuir-Hinshelwood
LDPE	Low Density Polyethylen

LLDPE	Linear Low Density Polyethylen
min	minimaler Wert
max	maximaler Wert
NLIN	Non Linear Regression (nichtlineare Regression in „SAS“)
PP	Potenzproduktansatz
ppmv	parts per million (bezogen auf Volumen- oder Molanteile)
RE	Kinetischer Ansatz nach Rideal-Eley
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RT	Raumtemperatur
SAS	Statistical Analysis System (Statistik-Software) [155-157]
SMSI	Strong Metal Support Interaction
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
VAM	Vinylacetat-Monomer
WP	Weisz-Prater
XANES	X-Ray Absorption Near-Edge Structure Spectroscopy
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-Ray Diffraction

7 Literaturverzeichnis

- [1] <http://www.petrochemistry.net/ethylene-production-consumption-and-trade-balance.html>
- [2] <http://lexikon.meyers.de/meyers/Bild:89618z.jpg>
- [3] Weissermel, K.; Arpe, H.-J.: *Industrielle Organische Chemie - Bedeutende Vor- und Zwischenprodukte*, 5. Auflage, Wiley-VHC, Weinheim, **1998**, 65-99.
- [4] Watson, A.: *Linde, Berichte aus Technik und Wissenschaft*, **1976**, 39, 19-23.
- [5] Sächsische Olefinwerke GmbH & Leuna Werke GmbH: *Verfahren zur selektiven Hydrierung des Ethins oder Propins und des Propadiens in gasförmigen C₂- bzw. C₃-Fraktionen mit dem Leuna-Kontakt 7741A*, **1994**.
- [6] Boitiaux, J.-P.; Cosyns, J.; Derrien, M.; Leger, G.: *Hydroc. Proc.*, **1985**, 3, 51-59.
- [7] Bond, G. C.; Dowden, D. A.; MacKenzie, N.: *Trans. Farad. Soc.*, **1958**, 54, 1537-1546.
- [8] Lam, W. K.; Lloyd, L.: *The Oil & Gas Journal*, **1972**, 3, 66-72.
- [9] van Santen, R. A.: *Surf. Sci.*, **1991**, 251/252, 6-11.
- [10] Shin, E. W.; Kang, J. H.; Kim, W. J.; Park, J. D.; Moon, S. H.: *Appl. Catal. A*, **2002**, 223, 161-172.
- [11] Zhang, Q.; Li, J.; Liu, X.; Zhu, Q.: *Appl. Catal. A*, **2000**, 197, 221-228.
- [12] Huang, D. C.; Chang, K. H.; Pong, W. F.; Tseng, P. K.; Hung, K. J.; Huang, W. F.: *Catal. Lett.*, **1998**, 53, 155-159.
- [13] Praserttham, P.; Ngamsom, B.; Bogdanchikova, N.; Phatanasri, S.; Pramothana, M.: *Appl. Catal. A*, **2002**, 230, 41-51.
- [14] Petzold, A.; Ulbricht, J.: *Tonerde und Tonerdewerkstoffe*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1983**, 80 ff.
- [15] Kang, J. W.; Shin, E. W.; Kim, W. J.; Park, J. D.; Moon, S. H.: *J. Catal.*, **2002**, 208, 310-320.
- [16] Tauster, S. J.; Fung, S. C.; Garten, R. L.: *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100 (1), 170-175.
- [17] Chilamkurthi, S.: Master Thesis, Technische Universität Hamburg-Harburg, **2005**.
- [18] Cheung, T. T. P.; Johnson, M. M.; Brown, S. H.; Zisman, S. A.; Kimble, J. B.: US-Patent 5488024, Phillips Petroleum Company
- [19] Jin, Y.; et al.: *J. Catal.*, **2001**, 203, 292-306.

- [20] Chen, J. J.; Ruckenstein, E.: *J. Catal.*, **1981**, 69 (2), 264-273.
- [21] Liu, R.-J.; Crozier, P. A.; Smith, C. M.; Hucul, D. A.; Blackson, J.; Salaita, G.: *Appl. Catal. A*, **2005**, 282, 111-121.
- [22] Bos, A. N. R.: Dissertation, University Twente, **1992**.
- [23] Christmann, K.: *Prog. Surf. Sci.*, **1995**, 48, 15-26.
- [24] Lischka, M.; Mosch, C.; Groß, A.: *Surf. Sci.*, **2004**, 570, 227-236.
- [25] Schmidt, P. K.; Christmann, K.; Kresse, G.; Hafner, J.; Lischka, M.; Groß, A.: *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, 87 (9), 1-4.
- [26] Jewell, L. L.; Davis, B. H.: *Appl. Catal. A*, **2006**, 310, 1-15.
- [27] Aduriz, H. R.; Bodnariuk, P.; Dennehy, M.; Gigola, C. E.: *Appl. Catal.*, **1990**, 58, 227-239.
- [28] McGown, W. T.; Kemball, C.; Whan, D. A.: *J. Catal.*, **1978**, 51, 173-184.
- [29] Borodzinski, A.; Dus, R.; Frank, R.; Janko, A.; Palczewska, W.: *Proc. 6th Int. Congr. Catal.*, London, **1977**.
- [30] McGown, W. T.; Kemball, C.; Whan, D. A.; Scurrrell, M. S.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1977**, 73 (1), 632-647.
- [31] Bond, G. C.: *Catalysis by Metals*, Academic Press, New York, **1962**.
- [32] Webb, G.: *Catalysis*, **1979**, 2, 145-175.
- [33] Sassen, N. R. M.; den Hartod, A. J.; Jongerius, F.; Aarts, J. F. M.; Ponec, V.: *Faraday Disc. Chem. Soc.*, **1989**, 87, 311-320.
- [34] Nakatsuji, H.; Hada, M.; Yonezawa, T.: *Surf. Sci.*, **1987**, 185, 319-342.
- [35] Gva, L. S.; Kho, K. E.: *Kinet. Catal.*, **1988**, 29, 381-386.
- [36] LeViness, S.; Nair, V.; Weiss, A. H.; Schay, Z.; Guczi, L.: *J. Mol. Catal.*, **1984**, 25, 131-140.
- [37] Sarkany, A.; Guczi, L.; Weiss, A. H.: *Appl. Catal.*, **1984**, 10, 369-388.
- [38] Weiss, A. H.; LeViness, S.; Nair, V.; Guczi, L.; Sarkany, A.; Schay, Z.: *Proc. 8th Int. Congr. Catal.*, Berlin, **1984**.
- [39] Al-Ammar, A. S.; Webb, G.: *J. Chem. Soc. Faraday*, **1978**, 174, 195-205.
- [40] Al-Ammar, A. S.; Webb, G.: *J. Chem. Soc. Faraday*, **1978**, 174, 657-664.
- [41] Al-Ammar, A. S.; Webb, G.: *J. Chem. Soc. Faraday*, **1978**, 175, 1900-1911.

- [42] Borodzinski, A.; Cybulski, A.: *Appl. Catal. A*, **2000**, 198, 51-66.
- [43] Borodzinski, A.: *Catal. Lett.*, **1999**, 63, 35-42.
- [44] Margitfalvi, J.; Gucci, L.; Weiss, A. H.: *J. Catal.*, **1981**, 72, 185-198.
- [45] Sheth, P. A.; Neurock, M.; Smith, C. M.: *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 12449-12466
- [46] Moses, J. M.; Weiss, A. H.; Matusek, K.; Gucci, L.: *J. Catal.*, **1984**, 86, 417-426.
- [47] Gucci, L.; LaPierre, R. B.; Weiss, A. H.; Biron, E.: *J. Catal.*, **1979**, 60, 83-92.
- [48] Yajun, L.; Jing, Z.; Xueru, M.: *Proc. Joint Meeting Chem. Eng. Vol. 2, Chem. Ind. Eng. Soc. China*, Beijing, **1982**, 688-702.
- [49] Asplund, S.: *J. Catal.*, **1996**, 158, 267-278.
- [50] Larsson, M.: Dissertation, Chalmers University of Technology, Göteborg, **1997**.
- [51] Webb, G.: *Catal. Today*, **1990**, 7, 139-155.
- [52] Boudart, M.; Mears, D. E.; Vannice, M. A.: *Ind. Chim. Belg.*, **1967**, 32, 281-284.
- [53] Schwab, K.: *Physikalische Chemie Band 1*, Akademie-Verlag, Berlin, **1975**, 49.
- [54] Men'shchikov, V. A.; Fal'kovich, Y. G.; Aerov, M. E.: *Kinet. Catal.*, **1975**, 16, 1335-1338.
- [55] Schbib, N. S.; Garcia, M. A.; Gigola, C. E.; Errazu, A. F.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1996**, 35 (5), 1496-1505.
- [56] Mostoufi, N.; Ghoorchian, A.; Sotudeh-Gharebagh, R.: *Int. J. Chem. React. Eng.*, **2005**, 3, 1-18.
- [57] Turek, F.: Dissertation, Technische Hochschule Leuna-Merseburg, **1973**.
- [58] Zhvanetskii, I. M.; Berenblyum, A. S.: *Petrol. Chem.*, **1991**, 31 (3), 299-303.
- [59] Duisenbaev, S. E.; Kharson, M. A.; Beisembaeva, Z. T.; Kiperman, S. L.: *EuropaCat II Congress (Book of Abstracts)*, Maastricht, 3 - 8 September, **1995**, 736.
- [60] Huang, W. et al.: *J. Catal.*, **2007**, 246, 40-51.
- [61] Godinez, C.; Cabanes, A. L.; Villora, G.: *Can. J. Chem. Eng.*, **1996**, 74, 84-93.
- [62] Arnold, H.: Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **1995**.
- [63] Wuchter, N.: Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2000**.
- [64] Cervený, L.; Paseka, I.; Surma, K.; Thanh, N. T.; Ruzicka, V.: *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **1985**, 50, 61-70.

- [65] Mears, D. E.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, **1971**, 10 (4), 541-547.
- [66] Berger, R. J. et al.: *Appl. Catal. A*, **2008**, 342, 3–28.
- [67] Bremer, H.: *Heterogene Katalyse: Eine Einführung in die Theorie - Lehrmaterial der Arbeitsgruppe "Heterogene Katalyse"*, Sektion Verfahrenscheme Technische Hochschule für Chemie "Carl Schorlemmer" Leuna - Merseburg, **1972**, 69.
- [68] Satterfield, C. N.: *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis*, M.I.T. Press, **1970**, 39.
- [69] Adler, R. et al.: *Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden Teil 5: Chemische Reaktoren*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1986**, 215.
- [70] Mears, D. E.: *J. Catal.*, **1971**, 20, 127-131.
- [71] Bearns, M.; Hoffmann, H.; Renken, A.: *Chemische Reaktionstechnik Band 1*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1987**.
- [72] Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E.: *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309-19.
- [73] Lebnitz, E.; Struppe, H. G.: *Handbuch der Gaschromatographie*, 3. Auflage, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig, **1984**, 421.
- [74] Osswald, J.: Dissertation, Technische Universität Berlin, **2006**.
- [75] Hartmann, K.; Lezki, E.; Schäfer, W.: *Statistische Versuchsplanung und -auswertung*, 3. Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1997**, 219 ff.
- [76] Bos, A. N. R.; Bootsma, E. S.; Foeth, F.; Sleyster, H. W. J.; Westerterp, K. R.: *Chem. Eng. Proc.*, **1993**, 32, 53-63.
- [77] Dogan, M.; Dogu, G.: *AIChEJ*, **2003**, 49 (12), 3188-3198.
- [78] VDI-Wärmeatlas, 8. Auflage (CD-ROM), **1997**.
- [79] Wilke, C. R.: *Chem. Eng. Prog.*, **1950**, 46 (2), 95-104.
- [80] Westmeier, S. et al.: *Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden Teil 7: Stoffwerte*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1981**, 277.
- [81] Schwaab, M.; Pinto, J. C.: *Chem. Eng. Sci.*, **2007**, 62, 2750-2764.
- [82] Eftaxias, A.; Font, J.; Fortuny, A.; Fabregat, A.; Stüber, F.: *Comp. Chem. Eng.*, **2002**, 26, 1725-1733.
- [83] Murzin, D.; Salmi, T.: *Catalytic Kinetics*, Elsevier Science, **2005**, 443.
- [84] Bos, A. N. R.; Westerterp, K. R.: *Chem. Eng. Proc.*, **1993**, 32, 1-7.
- [85] <http://webbook.nist.gov/chemistry>

- [86] Levenspiel, O.: *Chemical Reaction Engineering*, 3rd Edition, Wiley & Sons, **1999**, 391.
- [87] Ertl, G.; Knözinger, H.; Weitkamp, J.: *Handbook of Heterogeneous Catalysis Vol.2*, Wiley-VHC, Weinheim, **1997**, 441.
- [88] Weiß, S.; Militzer, K.-E.; Gramlich, K.: *Thermische Verfahrenstechnik*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1993**, 45.
- [89] Roma, M. N. S. C.; Cunha, D. S.; Cruz, G. M.; Gobo, A. J. G.: *Braz. J. Chem. Eng.*, **2000**, *17*, 937-946.
- [90] Miura, H.; Terasaka, M.; Oki, K.; Matsuda, T. in Gucci, L. et al.: *Proc. 10th Int. Congr. Catal.*, Budapest, 19-24 July, **1992**, 2379-2382.
- [91] Meitzner, G.; Sinfelt, J. H.: *Catal. Lett.*, **1995**, *30*, 1-10.
- [92] Sarkany, A.; Horvath, A.; Beck, A.: *Appl. Catal. A*, **2002**, *229*, 117-125.
- [93] Lee, S. H.: *Partial Catalytic Hydrogenation of Acetylene in Ethylene Production, Review Paper Dept. of Chemical & Biomolecular Engineering*, National University of Singapore (http://kolmetz.com/pdf/acetylene_converter.pdf).
- [94] Zea, H.; Lester, K.; Datye, A. K.; Rightor, E.; Gulotty, R.; Waterman, W.; Smith, M.: *Appl. Catal. A*, **2005**, *282*, 237-245.
- [95] Coulthard, I.; Sham, T. K.: *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, *77* (23), 4824-4827.
- [96] Khan, N. A.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H.-J.: *Catal. Lett.*, **2006**, *108* (3-4), 158-164.
- [97] Sandoval, V. A.; Gigola, C. E.: *Appl. Catal. A*, **1996**, *148*, 81-96.
- [98] Mallat, T.; Szabo, S.; Petro, J.: *Appl. Catal.*, **1987**, *29*, 117-123.
- [99] Sarkany, A.; Zsoldos, Z.; Stefler, G.; Hightower, J. W.; Gucci, L.: *J. Catal.*, **1995**, *157*, 179-189.
- [100] Miegge, P.; Rousset, J. L.; Tardy, B.; Massardier, J.; Bertolini, J. C.: *J. Catal.*, **1994**, *149*, 404-413.
- [101] Park, Y. H.; Price, G. L.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1992**, *31*, 469-747.
- [102] Kim, W. J.; Kang, J. H.; Ahn, I. Y.; Moon, S. H.: *Appl. Catal. A*, **2004**, *268*, 77-82.
- [103] Sales, E. A.; Jove, J.; de Mendes, M. J.; Bozon-Verduraz, F.: *J. Catal.*, **2000**, *195*, 88-95.
- [104] Kim, W. J.; Shin, E. W.; Kang, J. H.; Moon, S. H.: *Appl. Catal. A*, **2003**, *251*, 305-313.
- [105] Osswald, J. et al.: *HASYLAB Jahresbericht*, **2004**, 537-538.

- [106] Kang, J. H.; Shin, E. W.; Kim, W. J.; Park, J. D.; Moon, S. H.: *Catal. Today*, **2000**, *63*, 183-188.
- [107] Cordts, B.; Pease, D.; Azaroff, L. V.: *Phys. Rev. B*, **1981**, *24* (2), 538-543.
- [108] Onda, A.; Komatsu, T.; Yashima, T.: *Phys. Chem. Cem. Phys.*, **2000**, *2*, 2999-3005.
- [109] Briggs, D.; Dewing, J.: *J. Catal.*, **1980**, *65*, 31-35.
- [110] Den Hartog, A. J.; Deng, M.; Jongerius, F.; Ponec, V.: *J. Mol. Catal.*, **1990**, *60*, 99-108.
- [111] Jia, J.; Haraki, K.; Kondo, J. N.; Domen, K.; Tamaru, K.: *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 11153-11156.
- [112] Funk, K.: *4th Asian Olefins Symposium*, Phuket, **2004**.
- [113] Tiedtke, D. B.; Bergmeister, J. J.; Cheung, T. T. P.; Rhoades, R. A.: *Progress in the Development of E-Series Catalyst Technologies for the Selective Hydrogenation of Acetylene in Various Hydrocarbon Streams*, Chevron Phillips.
- [114] Szukiewicz, M.; Kaczmarek, K.; Petrus, R.: *Chem. Eng. Sci.*, **1998**, *53* (1), 149-155.
- [115] Gobbo, R.; Soares, R. P.; Lansarin, M. A.; Secchi, A. R.; Ferreira, J. M. P.: *Braz. J. Chem. Eng.*, **2004**, *21*, 545-556.
- [116] Weiss, G.: *J. Proc. Cont.*, **1996**, *6*, 7-15.
- [117] Azizi, Y.; Petit, C.; Pitchon, V.: *J. Catal.*, **2008**, *256*, 338-344.
- [118] Studt, F. et al.: *Science*, **2008**, *320*, 1320-1322.
- [119] Sheridan, J.: *J. Chem. Soc.*, **1944**, 470-476.
- [120] Bond, G. C.; Mann, R. S.: *J. Chem. Soc.*, **1959**, 3566-3573.
- [121] Ziemecki, S. B.; Michel, J. B.; Jones, G. A.: *Reactivity of Solids*, **1986**, *2* (3), 187-202.
- [122] Borodzinski, A.; Golebiowski, A.: *Langmuir*, **1997**, *13* (5), 883-887.
- [123] Ahn, I. Y.; Lee, J. H.; Kum, S. S.; Moon, S. H.: *Catal. Today*, **2007**, *123*, 151-157.
- [124] Molero, H.; Bartlett, B. F.; Tysoe, W. T.: *J. Catal.*, **1999**, *181*, 49-56.
- [125] Lamb, R. N.; Ngamsom, B.; Trimm, D. L.; Gong, B.; Silveston, P. L.; Praserttham, P.: *Appl. Catal. A*, **2004**, *268*, 43-50.
- [126] Stephan, J. J.; Franke, P. L.; Ponec, V.: *J. Catal.*, **1976**, *44*, 159-165.
- [127] Sarkany, A.; Geszti, O.; Safran, G.: *Appl. Catal. A*, **2008**, *350*, 157-163.

- [128] Barbieri, P. F.; de Siervo, A.; Carazolle, M. F.; Landers, R.; Kleimann, G. G: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **2004**, *135*, 113-118.
- [129] Olovsson, W.; Abrikosov, I. A.; Johansson, B.: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **2002**, *127*, 65-69.
- [130] Delanny, F.: *Characterization of Heterogeneous Catalysts*, Marcel Dekker Inc., **1984**, 233-239.
- [131] Ponec, V.: *Appl. Catal. A*, **2001**, *222*, 31-45.
- [132] Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P. E.; Bomben, K.: *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy 2nd Edition*, Perkin-Elmer Corp., **1992**, 110-121.
- [133] Bastl, Z.: *Vacuum*, **1986**, *135* (7-9), 447-448.
- [134] Goetz, J.; Volpe, M. A.; Sica, A. M.; Gigola, C. E.; Touroude, R.: *J. Catal.*, **1995**, *153*, 86-93.
- [135] Aiyer, H. N.; Vijayakrishnan, V.; Subbanna, G. N.; Rao, C. N. R.: *Surf. Sc.*, **1994**, *313*, 392-398.
- [136] Bukhtiyarov, V. I.; Prosvirin, I. P.; Kvon, R. I.; Goncharova, S. N.; Bal'zhinimaev, B. S.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1997**, *93* (13), 2323-2329.
- [137] Ptacek, P.; Bastl, Z.: *Appl. Surf. Sc.*, **1990**, *45*, 319-323.
- [138] Wertheim, G. K.; DiCenzo, S. B.; Buchanan, D. N. E.: *Phys. Rev. B*, **1986**, *33* (8), 5384-5390.
- [139] Gucci, L.; Schay, Z.: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1986**, *27*, 313-335.
- [140] Hagen, J.: *Chemiereaktoren: Auslegung und Simulation*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, 258-275.
- [141] Teschner, D. et al.: *Science*, **2008**, *320*, 86-89.
- [142] Teschner, D. et al.: *Angew. Chem.*, **2008**, *47* (48), 9274-9278.
- [143] Osswald, J. et al.: *J. Catal.*, **2008**, *258*, 210-218.
- [144] Osswald, J. et al.: *J. Catal.*, **2008**, *258*, 219-227.
- [145] Wilde, M. et al.: *Angew. Chem.*, **2008**, *47* (48), 9289-9293.
- [146] Studt, F. et al.: *Angew. Chem.*, **2008**, *47* (48), 9299-9302.
- [147] Mars, P.; van Krevelen, D. W.: *Spec. Suppl. Chem. Eng. Sci.*, **1954**, *3*, 41-59.
- [148] Yang, K.H.; Hougen, O.A.: *Chem. Eng. Progr.*, **1950**, *46*, 146-157.

- [149] Ngamson, B.; Bogdanchikova, N.; Borja, M. A.; Praserthdam, P.: *Catal. Comm.*, **2004**, 5, 243-248.
- [150] Venezia, A. M.; Parola, V. La; Deganello, G.; Pawelec, B.; Fierro, J. L. G.: *J. Catal.*, **2003**, 215, 317-325.
- [151] Yi, C. W.; Luo, K.; Wie, T.; Goodman, D. W.: *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 18535-18540.
- [152] Nascente, P. A. P.; de Castro, S. G. C.; Landers, R.; Kleimann, G. G.: *Phys. Rev. B*, **1991**, 43, 4569-4666.
- [153] Liu, G.; Clair, T. P. St.; Goodman, D. W.: *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 8578-8582.
- [154] Guczi, L.; Schay, Z.; Stefler, Gy.; Liotta, L. F.; Deganello, G.; Venezia, A. M.: *J. Catal.*, **1999**, 182, 456-462.
- [155] <http://www.statsoft.com/textbook/stathome.html>
- [156] <http://www.sfu.ca/sasdoc/sashtml/stat/index.htm>
- [157] SAS Institute: *SAS/STAT User's Guide Version 8*, SAS Publishing, **1999**, 2402.
- [158] Claus, P.; Berndt, T.: *Chem. Ing. Tech.*, **1996**, 68, 826-831.
- [159] Ose, G.; Schiemann, G.; Baumann, H.; Stopp, F.: *Ausgewählte Kapitel der Mathematik*, 6. Auflage, Fachbuchverlag Leipzig, **1972**, 361.
- [160] Claus, P.: *Kinetik und Stofftransport in der Katalyse*, Vortrag KataLeuna GmbH Catalysts, **12.03.2004**
- [161] Vincent, M. J.; Gonzales, R. D.: *Appl. Catal. A*, **2001**, 217, 143-156.
- [162] Mei, D.; Sheth, P. A.; Neurock, M.; Smith, C. M.: *J. Catal.*, **2006**, 242, 1-15.
- [163] Wongwaranon, N.; Mekasuwandumrong, O.; Praserthdam, P.; Panpranot, J.: *Catal. Today*, **2008**, 131, 553-558.
- [164] Konhom, S.; Mekasuwandumrong, O.; Praserthdam, P.; Panpranot, J.: *Catal. Comm.*, **2008**, 10, 86-91.
- [165] Chinayon, S.; Mekasuwandumrong, O.; Praserthdam, P.; Panpranot, J.: *Catal. Comm.*, **2008**, 9, 2297-2302.
- [166] Cormack, D.; Thomson, S. J.; Webb, J.: *J. Catal.*, **1966**, 5, 224-233.
- [167] Vattuone, L.; Yeo, Y. Y.; Kose, R.; King, D. A.: *Surf. Sc.*, **2000**, 447, 1-14.
- [168] Wojciechowski, B. W.; Rice, N. M.: *Experimental Methods in Kinetic Studies*, Elsevier Science, **2003**, 199.

8 Anhang

8.1 Abbildungen und Tabellen

Tabelle 8-1: Versuchsplan für die kinetischen Experimente

P [bar]	\dot{V}_G [$l \cdot h^{-1}$]	MV [-]	Testbedingung	V_{Kat} [ml]	Messreihe
27,5	75	1,0	1	15	1
				12	4
				9	7
				6	10
				3	13
15	15	1,0	2	15	2
				12	5
				9	8
				6	11
				3	14
40	45	1,0	3	15	3
				12	6
				9	9
				6	12
				3	15
15	75	1,4	4	15	16
				12	19
				9	22
				6	25
				3	28
27,5	45	1,4	5	15	17
				12	20
				9	23
				6	26
				3	29
40	15	1,4	6	15	18
				12	21
				9	24
				6	27
				3	30
15	45	2	7	15	31
				12	34
				9	37
				6	40
				3	43
40	75	2	8	15	32
				12	35
				9	38
				6	41
				3	44
27,5	15	2	9	15	33
				12	36
				9	39
				6	42
				3	45

Tabelle 8-2: Messreihe 1

Katalysatorvolumen [ml] 15						Gasstrom [l/h] 75				Druck [bar] 27,5							
T_{Therm} [°C]	T_4 [°C]	T_5 [°C]	T_6 [°C]	T_7 [°C]	T_8 [°C]	Messwerte [ppmv]				berechnete Werte [ppmv]		Argon [ppmv]	\bar{T} [°C]	X_A [%]	S [%]	S_{Ea} [%]	S_B [%]
						Acetylen	Ethan	Butene	Propan	Ethylen	Wasserstoff						
						11290	90	0	10015	300146	10920	667539					
20	22	22	23	23	22	8161	618	258	10176	302747	7263	670776	22,4	27,7	66,6	16,9	16,5
25	28	28	28	28	27	7492	659	309	10182	303375	6553	671430	27,8	33,6	68,7	15,0	16,3
30	33	33	33	33	32	6785	708	367	10191	304033	5797	672120	32,8	39,9	70,0	13,7	16,3
35	38	38	38	38	37	6006	757	428	10205	304764	4969	672871	37,8	46,8	71,2	12,6	16,2
40	44	44	43	43	42	5277	786	493	10214	305463	4212	673556	43,2	53,3	72,0	11,6	16,4
45	49	49	49	48	47	4575	806	553	10223	306145	3489	674209	48,4	59,5	72,9	10,7	16,5
50	55	55	54	53	52	3988	789	619	10237	306749	2920	674699	53,8	64,7	73,5	9,6	16,9
55	61	60	59	58	56	3571	821	654	10248	307134	2469	675102	58,8	68,4	73,6	9,5	16,9
60	67	65	63	62	61	3290	862	685	10253	307374	2148	675388	63,6	70,9	73,2	9,7	17,1
65	73	70	68	67	66	3109	917	700	10256	307499	1912	675605	68,8	72,5	72,8	10,1	17,1
70	78	75	73	72	70	2997	967	713	10257	307562	1750	675754	73,6	73,5	72,2	10,6	17,2
75	83	80	77	76	75	2978	1046	715	10270	307503	1652	675836	78,2	73,6	71,3	11,5	17,2
80	88	84	82	81	79	3007	1138	709	10271	307381	1589	675904	82,8	73,4	70,2	12,7	17,1
85	93	89	86	85	84	3037	1219	703	10279	307270	1539	675953	87,4	73,1	69,3	13,7	17,0
90	98	93	91	90	89	3078	1300	692	10258	307148	1498	676026	92,2	72,7	68,4	14,7	16,9
95	103	98	96	95	94	3118	1365	691	10261	307043	1473	676050	97,2	72,4	67,5	15,6	16,9

Tabelle 8-3: Messreihe 4

Katalysatorvolumen [ml] 12						Gasstrom [l/h] 75				Druck [bar] 27,5							
T_{Therm} [°C]	T_4 [°C]	T_5 [°C]	T_6 [°C]	T_7 [°C]	T_8 [°C]	Messwerte [ppmv]				berechnete Werte [ppmv]		Argon [ppmv]	\bar{T} [°C]	X_A [%]	S [%]	S_{Ea} [%]	S_B [%]
						Acetylen	Ethan	Butene	Propan	Ethylen	Wasserstoff						
						11290	90	0	10015	300146	10920	667539					
20	22	23	23	22	21	8794	536	216	10193	302196	7977	670088	22,2	22,1	64,8	17,9	17,3
25	27	28	28	27	26	8195	579	255	10190	302752	7336	670692	27,2	27,4	67,7	15,8	16,5
30	33	33	33	32	31	7446	648	310	10193	303432	6519	671452	32,4	34,0	69,3	14,5	16,1
35	38	38	38	38	36	6778	735	371	10220	304013	5763	672120	37,6	40,0	69,3	14,3	16,4
40	44	44	44	42	41	6085	808	430	10232	304633	4997	672816	43,0	46,1	69,7	13,8	16,5
45	49	49	49	47	46	5417	856	489	10245	305254	4281	673458	48,0	52,0	70,3	13,0	16,7
50	55	54	54	52	50	4787	883	549	10256	305856	3624	674045	53,0	57,6	70,9	12,2	16,9
55	60	60	59	58	55	4220	885	602	10270	306422	3055	674548	58,4	62,6	71,7	11,2	17,0
60	66	65	63	62	60	3801	914	643	10277	306811	2607	674947	63,2	66,3	71,8	11,0	17,2
65	72	70	68	66	65	3474	941	677	10284	307111	2252	675261	68,2	69,2	71,8	10,9	17,3
70	77	75	73	71	70	3288	991	697	10292	307248	2017	675469	73,2	70,9	71,3	11,3	17,4
75	82	79	77	76	74	3225	1066	703	10292	307235	1880	675600	77,6	71,4	70,5	12,1	17,4
80	87	84	82	82	79	3214	1175	693	10287	307137	1758	675736	82,8	71,5	69,4	13,4	17,2
85	92	89	86	85	84	3223	1252	691	10296	307051	1691	675796	87,2	71,4	68,5	14,4	17,1
90	97	93	91	90	89	3257	1338	687	10298	306931	1640	675850	92,0	71,1	67,4	15,5	17,1
95	103	98	96	95	93	3292	1421	682	10294	306813	1591	675906	97,0	70,8	66,3	16,6	17,1

Tabelle 8-4: Messreihe 7

Katalysatorvolumen [ml] 9						Gasstrom [l/h] 75				Druck [bar] 27,5							
T_{Therm} [°C]	T_4 [°C]	T_5 [°C]	T_6 [°C]	T_7 [°C]	T_8 [°C]	Messwerte [ppmv]				berechnete Werte [ppmv]		Argon [ppmv]	\bar{T} [°C]	X_A [%]	S [%]	S_{Ea} [%]	S_B [%]
						Acetylen	Ethan	Butene	Propan	Ethylen	Wasserstoff						
						11290	90	0	10015	300146	10920	667539					
20	22	22	22	21	21	9507	404	167	10187	301615	8823	669297	21,6	15,8	63,7	17,6	18,7
25	27	28	28	26	26	8949	435	211	10186	302143	8234	669842	27,0	20,7	67,2	14,7	18,0
30	32	33	33	31	31	8372	469	254	10195	302685	7623	670402	32,0	25,8	69,6	13,0	17,4
35	38	38	38	36	35	7710	508	312	10201	303308	6922	671040	37,0	31,7	70,9	11,7	17,4
40	43	44	43	41	40	6991	545	371	10219	303990	6166	671717	42,2	38,1	72,1	10,6	17,3
45	49	49	48	46	45	6248	589	434	10232	304689	5378	672429	47,4	44,7	72,9	9,9	17,2
50	55	55	53	51	50	5533	637	499	10243	305357	4616	673116	52,8	51,0	73,2	9,5	17,3
55	60	60	58	56	55	4885	686	558	10255	305955	3919	673742	57,8	56,7	73,3	9,3	17,4
60	66	65	63	61	60	4377	757	605	10266	306392	3340	674262	63,0	61,2	72,8	9,6	17,5
65	72	70	68	66	65	4006	836	638	10270	306684	2889	674676	68,2	64,5	72,2	10,2	17,5
70	78	75	72	71	70	3797	919	659	10274	306810	2598	674943	73,2	66,4	71,3	11,1	17,6
75	83	80	77	75	74	3598	1010	675	10282	306919	2308	675208	77,8	68,1	70,5	12,0	17,6
80	88	84	82	80	79	3509	1108	678	10283	306909	2121	675392	82,6	68,9	69,5	13,1	17,4
85	93	89	86	85	84	3469	1199	679	10288	306858	1990	675516	87,4	69,3	68,5	14,2	17,4
90	99	94	91	90	89	3453	1303	671	10292	306770	1871	675641	92,6	69,4	67,4	15,5	17,1
95	104	99	96	95	94	3434	1366	673	10290	306726	1788	675724	97,6	69,6	66,6	16,2	17,1

Tabelle 8-5: Messreihe 10

Katalysatorvolumen [ml] 6						Gasstrom [l/h] 75				Druck [bar] 27,5							
T_{Therm} [°C]	T_4 [°C]	T_5 [°C]	T_6 [°C]	T_7 [°C]	T_8 [°C]	Messwerte [ppmv]				berechnete Werte [ppmv]		Argon [ppmv]	\bar{T} [°C]	X_A [%]	S [%]	S_{Ea} [%]	S_B [%]
						Acetylen	Ethan	Butene	Propan	Ethylen	Wasserstoff						
						11290	90	0	10015	300146	10920	667539					
20	22	22	21	21	21	10174	275	104	10146	301077	9619	668605	21,4	9,9	64,8	16,6	18,6
25	27	27	26	26	26	9921	300	130	10160	301305	9341	668843	26,4	12,1	65,6	15,4	19,0
30	32	33	31	31	31	9524	328	164	10162	301675	8916	669232	31,6	15,6	68,0	13,5	18,5
35	37	38	36	36	35	9074	346	201	10170	302106	8448	669655	36,4	19,6	70,3	11,6	18,1
40	43	43	41	41	40	8551	375	247	10185	302600	7897	670145	41,6	24,3	71,5	10,4	18,1
45	48	48	46	46	45	7916	403	306	10204	303207	7232	670732	46,6	29,9	72,6	9,3	18,1
50	54	54	51	51	50	7255	437	357	10205	303834	6538	671375	52,0	35,7	73,7	8,6	17,7
55	59	59	56	56	55	6576	484	414	10226	304466	5813	672022	57,0	41,8	74,1	8,4	17,6
60	65	64	61	61	60	5882	531	481	10229	305113	5072	672692	62,2	47,9	74,1	8,1	17,8
65	71	69	66	65	65	5262	588	535	10242	305677	4394	673302	67,2	53,4	74,0	8,3	17,8
70	76	74	71	70	70	4795	671	546	10257	306060	3844	673826	72,2	57,5	74,2	8,9	16,8
75	81	79	76	75	74	4454	761	577	10263	306311	3414	674220	77,0	60,5	73,3	9,8	16,9
80	87	84	81	80	79	4234	862	595	10268	306431	3092	674519	82,2	62,5	72,2	10,9	16,9
85	92	88	85	85	84	4094	973	603	10276	306459	2841	674753	86,8	63,7	71,0	12,3	16,8
90	97	93	90	90	89	3998	1073	606	10267	306455	2646	674955	91,8	64,6	69,9	13,5	16,6
95	103	99	96	95	94	3924	1164	603	10223	306438	2480	675167	97,4	65,2	69,1	14,6	16,4

Tabelle 8-6: Messreihe 13

Katalysatorvolumen [ml] 3						Gasstrom [l/h] 75				Druck [bar] 27,5							
T_{Therm} [°C]	T_4 [°C]	T_5 [°C]	T_6 [°C]	T_7 [°C]	T_8 [°C]	Messwerte [ppmv]				berechnete Werte [ppmv]		Argon [ppmv]	\bar{T} [°C]	X_A [%]	S [%]	S_{Ea} [%]	S_B [%]
						Acetylen	Ethan	Butene	Propan	Ethylen	Wasserstoff						
						11290	90	0	10015	300146	10920	667539					
20	22	21	21	21	21	10891	149	48	10140	300486	10462	667825	21,2	3,5	61,4	14,8	23,9
25	27	26	26	26	26	10768	160	60	10140	300598	10328	667946	26,2	4,6	63,8	13,4	22,8
30	32	31	31	31	31	10605	175	74	10126	300746	10150	668124	31,2	6,1	66,0	12,4	21,7
35	37	36	36	36	36	10369	191	94	10135	300966	9898	668347	36,2	8,2	68,6	11,0	20,4
40	42	41	41	41	40	10131	203	115	10161	301192	9648	668551	41,0	10,3	70,4	9,8	19,8
45	48	46	46	46	45	9805	220	142	10163	301501	9305	668864	46,2	13,2	72,1	8,8	19,2
50	53	51	51	51	50	9411	241	179	10177	301874	8889	669228	51,2	16,6	72,9	8,0	19,1
55	59	57	56	56	55	8910	277	221	10180	302339	8353	669720	56,6	21,1	73,6	7,9	18,5
60	64	62	60	60	60	8324	351	270	10198	302852	7693	670313	61,2	26,3	73,0	8,8	18,2
65	70	67	66	65	65	7734	445	321	10203	303347	7010	670941	66,6	31,5	72,0	10,0	18,1
70	76	72	70	70	70	7137	565	383	10212	303824	6292	671586	71,6	36,8	70,1	11,4	18,4
75	82	77	75	75	75	6577	729	417	10220	304220	5568	672269	76,8	41,7	68,7	13,6	17,7
80	88	82	81	80	80	6149	900	433	10219	304476	4969	672853	82,2	45,5	67,4	15,8	16,8
85	93	87	85	85	85	5846	1061	466	10210	304619	4505	673293	87,0	48,2	65,0	17,8	17,1
90	98	92	90	90	89	5650	1161	476	10213	304716	4209	673576	91,8	50,0	64,2	19,0	16,9
95	103	98	95	95	94	5473	1262	485	10226	304791	3932	673831	97,0	51,5	63,2	20,1	16,7

Tabelle 8-7: Messreihe 2

Katalysatorvolumen [ml] 15						Gasstrom [l/h] 15				Druck [bar] 15							
T_{Therm} [°C]	T_4 [°C]	T_5 [°C]	T_6 [°C]	T_7 [°C]	T_8 [°C]	Messwerte [ppmv]				berechnete Werte [ppmv]		Argon [ppmv]	\bar{T} [°C]	X_A [%]	S [%]	S_{Ea} [%]	S_B [%]
						Acetylen	Ethan	Butene	Propan	Ethylen	Wasserstoff						
						11290	90	0	10015	300146	10920	667539					
20	22	22	22	22	22	4473	1052	496	10148	306002	3141	674689	22,0	60,4	71,3	14,1	14,5
25	27	27	27	26	26	3422	1207	583	10154	306897	1935	675802	26,6	69,7	71,0	14,2	14,8
30	32	32	31	31	31	2974	1180	621	10148	307372	1513	676192	31,4	73,7	72,0	13,1	14,9
35	37	37	36	36	36	2679	1142	651	10151	307704	1257	676415	36,4	76,3	72,7	12,2	15,1
40	42	42	41	41	41	2377	1088	685	10157	308061	1009	676623	41,4	78,9	73,4	11,2	15,4
45	47	47	46	46	45	2148	1012	714	10176	308367	856	676728	46,2	81,0	74,3	10,1	15,6
50	52	51	51	51	50	1960	945	735	10180	308621	735	676824	51,0	82,6	75,1	9,2	15,8
55	57	56	56	55	55	1765	901	759	10203	308860	584	676929	55,8	84,4	75,5	8,5	15,9
60	62	61	60	60	60	1647	864	777	10203	309014	503	676991	60,6	85,4	75,9	8,0	16,1
65	67	66	65	65	65	1558	834	786	10203	309133	444	677041	65,6	86,2	76,2	7,6	16,1
70	72	71	70	70	69	1499	804	796	10204	309223	414	677060	70,4	86,7	76,4	7,3	16,3
75	77	76	75	75	74	1453	806	802	10204	309267	367	677102	75,4	87,1	76,4	7,3	16,3
80	81	80	80	79	79	1427	775	804	10194	309324	372	677103	79,8	87,4	76,7	6,9	16,3
85	86	85	84	84	83	1403	757	805	10186	309366	366	677117	84,4	87,6	77,0	6,7	16,3
90	91	90	89	89	88	1368	722	810	10188	309437	366	677111	89,4	87,9	77,3	6,4	16,3
95	97	95	95	95	93	1359	685	806	10168	309482	394	677106	95,0	88,0	77,8	6,0	16,2

Tabelle 8-8: Messreihe 5

Katalysatorvolumen [ml] 12						Gasstrom [l/h] 15				Druck [bar] 15							
T_{Therm} [°C]	T_4 [°C]	T_5 [°C]	T_6 [°C]	T_7 [°C]	T_8 [°C]	Messwerte [ppmv]				berechnete Werte [ppmv]		Argon [ppmv]	\bar{T} [°C]	X_A [%]	S [%]	S_{Ea} [%]	S_B [%]
						Acetylen	Ethan	Butene	Propan	Ethylen	Wasserstoff						
						11290	90	0	10015	300146	10920	667539					
20	22	21	22	21	21	5215	1047	436	10197	305264	3888	673954	21,4	53,8	69,9	15,8	14,3
25	27	27	27	26	26	4569	1143	489	10192	305814	3146	674646	26,6	59,5	69,8	15,7	14,6
30	32	32	31	31	31	4006	1187	536	10206	306333	2539	675192	31,4	64,5	70,2	15,1	14,7
35	37	37	36	36	36	3580	1117	579	10212	306829	2183	675500	36,4	68,3	71,7	13,3	15,0
40	42	42	41	41	40	3237	1112	612	10223	307177	1845	675794	41,2	71,3	72,1	12,7	15,2
45	47	47	46	46	45	2940	1061	648	10240	307525	1599	675987	46,2	74,0	72,9	11,6	15,5
50	52	51	51	51	50	2656	998	676	10234	307872	1378	676186	51,0	76,5	73,8	10,5	15,7
55	57	56	56	56	55	2409	915	703	10228	308202	1214	676329	56,0	78,7	74,9	9,3	15,8
60	62	61	60	60	60	2203	929	729	10229	308394	994	676521	60,6	80,5	74,7	9,2	16,1
65	67	66	65	65	64	2027	839	748	10223	308660	908	676595	65,4	82,0	75,8	8,1	16,2
70	72	70	70	70	69	1888	859	763	10228	308779	749	676733	70,2	83,3	75,6	8,2	16,2
75	76	75	75	74	73	1763	796	776	10226	308967	687	676785	74,6	84,4	76,3	7,4	16,3
80	81	80	80	79	79	1714	794	789	10231	309018	640	676815	79,8	84,8	76,2	7,4	16,5
85	86	85	85	84	84	1654	774	795	10235	309098	600	676845	84,8	85,4	76,4	7,1	16,5
90	91	90	89	89	88	1631	759	795	10217	309136	592	676870	89,4	85,6	76,6	6,9	16,5
95	95	95	94	93	93	1592	762	798	10231	309172	550	676895	94,0	85,9	76,6	6,9	16,5

Tabelle 8-9: Messreihe 8

Katalysatorvolumen [ml]						9				Gasstrom [l/h]				15		Druck [bar]		15							
T_{Therm} [°C]	T_4 [°C]	T_5 [°C]	T_6 [°C]	T_7 [°C]	T_8 [°C]	Messwerte [ppmv]				berechnete Werte [ppmv]		Argon [ppmv]	\bar{T} [°C]	X_A [%]	S [%]	S_{Ea} [%]	S_B [%]								
						Acetylen	Ethan	Butene	Propan	Ethylen	Wasserstoff														
						11290	90	0	10015	300146	10920	667539													
20	21	22	21	21	21	6633	926	344	10176	303967	5427	682703	21,2	41,2	67,3	17,9	14,8								
25	26	26	26	26	26	5782	1015	414	10170	304729	4487	683572	26,0	48,8	68,2	16,8	15,0								
30	32	32	31	31	31	4982	1061	480	10182	305483	3641	684354	31,4	55,9	69,4	15,4	15,2								
35	37	37	36	36	36	4280	1070	540	10185	306176	2930	685004	36,4	62,1	70,6	14,0	15,4								
40	42	41	41	40	40	3664	1045	592	10202	306817	2339	685542	40,8	67,5	71,9	12,5	15,5								
45	47	47	46	46	45	3130	1012	639	10195	307383	1838	685997	46,2	72,3	73,0	11,3	15,7								
50	52	51	51	50	50	2714	960	682	10208	307852	1474	686318	50,8	76,0	74,0	10,1	15,9								
55	57	56	56	55	55	2387	923	714	10219	308216	1184	686576	55,8	78,9	74,6	9,4	16,0								
60	62	61	61	60	60	2144	907	740	10221	308475	957	686777	60,8	81,0	74,9	8,9	16,2								
65	67	66	65	65	64	1981	883	752	10229	308661	818	686904	65,4	82,5	75,3	8,5	16,2								
70	72	71	70	70	69	1857	865	766	10228	308804	712	686996	70,4	83,6	75,5	8,2	16,2								
75	77	76	75	75	74	1787	857	772	10230	308882	650	687052	75,4	84,2	75,7	8,1	16,3								
80	82	81	80	80	79	1718	852	780	10232	308956	586	687108	80,4	84,8	75,8	8,0	16,3								
85	87	86	85	85	84	1685	815	787	10243	309026	591	687096	85,4	85,1	76,1	7,5	16,4								
90	92	90	90	89	88	1639	796	790	10243	309092	563	687120	89,8	85,5	76,3	7,3	16,4								
95	96	95	94	94	93	1604	777	792	10241	309145	546	687136	94,4	85,8	76,6	7,1	16,3								

Tabelle 8-10: Messreihe 11

Katalysatorvolumen [ml] 6						Gasstrom [l/h] 15				Druck [bar] 15							
T_{Therm} [°C]	T_4 [°C]	T_5 [°C]	T_6 [°C]	T_7 [°C]	T_8 [°C]	Messwerte [ppmv]				berechnete Werte [ppmv]		Argon [ppmv]	\bar{T} [°C]	X_A [%]	S [%]	S_{Ea} [%]	S_B [%]
						Acetylen	Ethan	Butene	Propan	Ethylen	Wasserstoff						
						11290	90	0	10015	300146	10920	667539					
20	21	21	21	21	21	8687	459	197	10131	302379	7948	670198	21,0	23,1	70,6	14,2	15,2
25	26	26	26	26	26	7993	526	252	10130	303008	7187	670905	26,0	29,2	71,5	13,2	15,3
30	31	31	31	31	31	7285	572	307	10096	303669	6432	671638	31,0	35,5	72,6	12,0	15,4
35	36	36	36	36	35	6574	611	365	10154	304341	5683	672271	35,8	41,8	73,5	11,1	15,5
40	41	41	40	40	40	5908	632	420	10175	304987	4996	672883	40,4	47,7	74,3	10,1	15,6
45	46	46	45	45	45	5293	652	473	10184	305581	4361	673456	45,4	53,1	74,9	9,4	15,8
50	51	51	50	50	50	4683	658	524	10270	306185	3745	673934	50,4	58,5	75,5	8,6	15,9
55	56	56	55	55	55	4175	692	569	10229	306659	3203	674472	55,4	63,0	75,5	8,5	16,0
60	61	61	60	60	60	3728	727	607	10199	307071	2721	674947	60,4	67,0	75,5	8,4	16,1
65	66	66	65	65	65	3358	716	644	10207	307452	2362	675261	65,4	70,3	75,9	7,9	16,2
70	72	71	70	70	70	3036	729	670	10188	307761	2027	675589	70,6	73,1	76,0	7,7	16,2
75	76	76	75	75	74	2765	745	693	10148	308016	1740	675893	75,2	75,5	76,1	7,7	16,3
80	81	81	80	80	79	2568	759	712	10207	308199	1529	676026	80,2	77,3	76,0	7,7	16,3
85	86	85	85	85	84	2463	776	724	10199	308287	1407	676144	85,0	78,2	75,8	7,8	16,4
90	92	91	90	90	89	2303	751	737	10186	308472	1272	676279	90,4	79,6	76,2	7,4	16,4
95	96	95	95	95	94	2389	736	741	10211	308401	1373	676149	95,0	78,8	76,1	7,3	16,7

Tabelle 8-11: Messreihe 14

Katalysatorvolumen [ml] 3						Gasstrom [l/h] 15				Druck [bar] 15		Argon [ppmv]	\bar{T} [°C]	X_A [%]	S [%]	S_{Ea} [%]	S_B [%]
T_{Therm} [°C]	T_4 [°C]	T_5 [°C]	T_6 [°C]	T_7 [°C]	T_8 [°C]	Messwerte [ppmv]				berechnete Werte [ppmv]							
						Acetylen	Ethan	Butene	Propan	Ethylen	Wasserstoff						
						11290	90	0	10015	300146	10920	667539					
20	21	21	21	21	21	9714	228	100	10126	301583	9206	669042	21,0	14,0	78,6	8,8	12,6
25	26	26	26	26	26	9190	298	144	10115	302038	8613	669602	26,0	18,6	76,4	9,9	13,7
30	31	31	31	31	31	8680	345	186	10117	302500	8055	670115	31,0	23,1	75,9	9,8	14,3
35	36	36	36	36	35	8217	393	225	10131	302917	7544	670574	35,8	27,2	75,5	9,8	14,7
40	41	41	40	40	40	7684	415	270	10134	303427	6988	671082	40,4	31,9	76,0	9,0	14,9
45	47	46	45	45	45	7300	422	314	10144	303804	6598	671418	45,6	35,3	75,9	8,3	15,7
50	50	52	51	50	50	6452	482	375	10159	304592	5691	672250	50,6	42,8	76,4	8,1	15,5
55	56	55	55	55	55	5811	521	429	10159	305194	5010	672876	55,2	48,5	76,5	7,9	15,6
60	62	60	60	60	59	5197	544	484	10176	305785	4373	673441	60,2	54,0	76,7	7,4	15,9
65	67	65	65	65	64	4614	605	533	10183	306307	3728	674030	65,2	59,1	76,3	7,7	16,0
70	72	71	70	70	70	4140	664	570	10226	306722	3195	674482	70,6	63,3	76,0	8,0	16,0
75	77	75	75	75	74	3714	713	607	10202	307099	2720	674945	75,2	67,1	75,8	8,2	16,0
80	82	80	80	80	79	3370	745	637	10196	307411	2345	675295	80,2	70,2	75,6	8,3	16,1
85	86	85	84	84	84	3047	757	666	10211	307722	2010	675586	84,6	73,0	75,7	8,1	16,2
90	90	92	90	89	90	2764	749	692	10230	308013	1735	675817	90,2	75,5	76,0	7,7	16,2
95	97	95	95	95	94	2606	707	712	10278	308214	1619	675865	95,2	76,9	76,5	7,1	16,4

Tabelle 8-12: Messreihe 3

Katalysatorvolumen [ml] 15						Gasstrom [l/h] 45				Druck [bar] 40							
T_{Therm} [°C]	T_4 [°C]	T_5 [°C]	T_6 [°C]	T_7 [°C]	T_8 [°C]	Messwerte [ppmv]				berechnete Werte [ppmv]		Argon [ppmv]	\bar{T} [°C]	X_A [%]	S [%]	S_{Ea} [%]	S_B [%]
						Acetylen	Ethan	Butene	Propan	Ethylen	Wasserstoff						
						11290	90	0	10015	300146	10920	667539					
20	22	22	22	22	22	7527	270	311	10198	303729	6978	670987	22,0	33,3	78,7	4,8	16,6
25	27	27	27	27	27	6405	307	394	10219	304813	5818	672042	27,0	43,3	79,4	4,5	16,1
30	33	35	36	32	32	5276	343	482	10234	305907	4653	673105	33,6	53,3	79,7	4,2	16,0
35	39	38	38	37	37	4187	481	568	10234	306858	3426	674245	37,8	62,9	78,5	5,5	16,0
40	44	43	43	42	41	3300	595	636	10239	307631	2425	675174	42,6	70,8	77,8	6,3	15,9
45	50	48	47	47	46	2811	716	674	10249	307999	1815	675736	47,6	75,1	76,7	7,4	15,9
50	55	53	52	51	50	2655	844	681	10243	308027	1531	676018	52,2	76,5	75,5	8,7	15,8
55	61	58	57	56	55	2660	855	681	10253	308011	1524	676016	57,4	76,4	75,3	8,9	15,8
60	66	63	62	61	60	2498	945	698	10255	308082	1273	676247	62,4	77,9	74,4	9,7	15,9
65	71	68	66	66	65	2489	1021	701	10261	308016	1188	676323	67,2	78,0	73,5	10,6	15,9
70	76	73	71	71	70	2511	1040	706	10261	307976	1191	676316	72,2	77,8	73,1	10,8	16,1
75	81	77	76	75	74	2502	1137	708	10271	307886	1085	676410	76,6	77,8	72,0	11,9	16,1
80	85	82	80	80	79	2536	1206	708	10273	307784	1050	676443	81,2	77,5	71,1	12,7	16,2
85	90	87	85	85	84	2583	1276	711	10276	307667	1027	676460	86,2	77,1	70,0	13,6	16,3
90	95	91	90	89	89	2623	1341	715	10283	307563	1002	676473	90,8	76,8	69,1	14,4	16,5
95	100	96	95	94	93	2672	1401	718	10293	307453	992	676471	95,6	76,3	68,1	15,2	16,7

Tabelle 8-13: Messreihe 6

Katalysatorvolumen [ml] 12						Gasstrom [l/h] 45				Druck [bar] 40							
T_{Therm} [°C]	T_4 [°C]	T_5 [°C]	T_6 [°C]	T_7 [°C]	T_8 [°C]	Messwerte [ppmv]				berechnete Werte [ppmv]		Argon [ppmv]	\bar{T} [°C]	X_A [%]	S [%]	S_{Ea} [%]	S_B [%]
						Acetylen	Ethan	Butene	Propan	Ethylen	Wasserstoff						
						11290	90	0	10015	300146	10920	667539					
20	22	22	22	22	21	8167	247	264	10173	303112	7640	670397	21,8	27,7	78,1	5,0	16,9
25	27	27	27	26	26	7044	281	344	10168	304200	6483	671479	26,6	37,6	79,3	4,5	16,2
30	32	32	32	32	31	6027	315	422	10182	305184	5432	672439	31,8	46,6	79,7	4,3	16,0
35	38	38	37	37	36	5034	434	506	10217	306057	4320	673430	37,2	55,4	78,3	5,5	16,2
40	44	43	43	42	41	4250	598	567	10222	306678	3372	674314	42,6	62,4	76,7	7,2	16,1
45	49	48	47	47	46	3643	717	617	10254	307167	2646	674957	47,4	67,7	75,7	8,2	16,1
50	55	53	52	51	50	3146	814	657	10272	307567	2052	675493	52,2	72,1	75,0	8,9	16,1
55	60	58	57	56	55	2838	876	680	10275	307812	1682	675838	57,2	74,9	74,6	9,3	16,1
60	65	63	61	61	60	2687	965	693	10281	307874	1442	676058	62,0	76,2	73,7	10,2	16,1
65	70	68	66	65	64	2601	1028	705	10289	307897	1292	676188	66,6	77,0	73,0	10,8	16,2
70	75	72	71	70	69	2547	1082	716	10296	307897	1186	676277	71,4	77,4	72,3	11,3	16,4
75	80	77	76	75	74	2522	1116	721	10298	307887	1126	676329	76,4	77,7	71,9	11,7	16,4
80	85	82	80	80	79	2545	1175	723	10302	307806	1090	676359	81,2	77,5	71,1	12,4	16,5
85	90	87	85	85	84	2599	1226	723	10298	307701	1093	676360	86,2	77,0	70,3	13,1	16,6
90	95	91	90	89	88	2606	1299	725	10302	307621	1028	676419	90,6	76,9	69,4	13,9	16,7
95	100	96	95	95	94	2643	1347	723	10299	307537	1016	676436	96,0	76,6	68,8	14,5	16,7

Tabelle 8-14: Messreihe 9

Katalysatorvolumen [ml]						9				Gasstrom [l/h]				45		Druck [bar]		40							
T_{Therm} [°C]	T_4 [°C]	T_5 [°C]	T_6 [°C]	T_7 [°C]	T_8 [°C]	Messwerte [ppmv]				berechnete Werte [ppmv]		Argon [ppmv]	\bar{T} [°C]	X_A [%]	S [%]	S_{Ea} [%]	S_B [%]								
						Acetylen	Ethan	Butene	Propan	Ethylen	Wasserstoff														
						11290	90	0	10015	300146	10920	667539													
20	22	22	22	21	21	8839	252	212	10172	302435	8307	669783	21,6	21,7	76,1	6,6	17,3								
25	27	27	27	26	26	7886	293	280	10176	303347	7313	670705	26,6	30,2	77,6	6,0	16,5								
30	33	33	32	31	31	6981	316	339	10208	304229	6386	671541	32,0	38,2	79,0	5,2	15,7								
35	38	38	37	36	36	5970	346	394	10228	305210	5344	672508	37,0	47,1	80,4	4,8	14,8								
40	43	43	42	41	40	4992	535	461	10246	305999	4177	673590	41,8	55,8	78,3	7,1	14,7								
45	49	48	47	46	45	4231	578	515	10260	306717	3373	674327	47,0	62,5	78,5	6,9	14,6								
50	55	53	52	51	50	3662	714	558	10272	307150	2668	674976	52,2	67,6	77,2	8,2	14,6								
55	60	58	57	55	55	3298	850	590	10282	307378	2168	675434	57,0	70,8	75,7	9,5	14,8								
60	65	63	61	60	60	3010	926	615	10282	307590	1804	675774	61,8	73,3	75,1	10,1	14,9								
65	70	68	66	66	64	2837	983	636	10284	307705	1574	675979	66,8	74,9	74,4	10,6	15,1								
70	75	72	71	70	69	2718	1031	651	10278	307777	1407	676138	71,4	75,9	73,8	11,0	15,2								
75	80	77	76	75	74	2625	1184	653	10224	307717	1161	676435	76,4	76,7	72,3	12,6	15,1								
80	85	82	80	80	79	2608	1227	674	10279	307691	1101	676421	81,2	76,9	71,4	13,1	15,5								
85	90	87	86	85	84	2584	1269	684	10281	307673	1035	676473	86,4	77,1	70,7	13,5	15,7								
90	95	92	90	90	89	2604	1310	685	10283	307612	1014	676492	91,2	76,9	70,2	14,0	15,8								
95	100	97	95	94	94	2631	1400	689	10296	307495	951	676539	96,0	76,7	69,0	15,1	15,9								

Tabelle 8-15: Messreihe 12

Katalysatorvolumen [ml] 6						Gasstrom [l/h] 45				Druck [bar] 40							
T_{Therm} [°C]	T_4 [°C]	T_5 [°C]	T_6 [°C]	T_7 [°C]	T_8 [°C]	Messwerte [ppmv]				berechnete Werte [ppmv]		Argon [ppmv]	\bar{T} [°C]	X_A [%]	S [%]	S_{Ea} [%]	S_B [%]
						Acetylen	Ethan	Butene	Propan	Ethylen	Wasserstoff						
						11290	90	0	10015	300146	10920	667539					
20	22	22	21	21	21	9257	203	164	10176	302066	8775	669360	21,4	18,0	78,3	5,5	16,1
25	27	27	26	26	26	8666	226	213	10187	302634	8159	669915	26,4	23,2	78,6	5,2	16,2
30	32	32	31	31	31	7901	253	270	10197	303372	7367	670639	31,4	30,0	79,3	4,8	15,9
35	37	37	36	36	35	7068	281	340	10221	304178	6507	671406	36,2	37,4	79,4	4,5	16,1
40	43	43	41	41	40	6040	328	421	10227	305158	5431	672395	41,6	46,5	79,4	4,5	16,0
45	49	48	46	46	45	5031	421	502	10269	306074	4329	673373	46,8	55,4	78,7	5,3	16,0
50	55	53	51	51	50	4213	589	567	10262	306725	3344	674302	52,0	62,7	76,9	7,0	16,0
55	60	58	56	56	55	3694	765	607	10280	307066	2649	674939	57,0	67,3	75,1	8,9	16,0
60	65	63	61	61	60	3348	922	634	10275	307256	2146	675419	62,0	70,3	73,6	10,5	16,0
65	70	68	66	65	65	3126	1040	655	10292	307360	1806	675721	66,8	72,3	72,3	11,6	16,0
70	75	73	71	70	70	2984	1139	672	10298	307403	1565	675938	71,8	73,6	71,2	12,6	16,2
75	80	77	76	75	75	2884	1229	680	10293	307413	1375	676126	76,6	74,5	70,3	13,6	16,2
80	85	82	80	80	79	2824	1293	689	10312	307409	1251	676222	81,2	75,0	69,5	14,2	16,3
85	90	87	85	85	84	2784	1337	694	10358	307405	1166	676256	86,2	75,3	69,0	14,7	16,3
90	95	92	90	90	89	2774	1382	699	10299	307370	1111	676365	91,2	75,4	68,4	15,2	16,4
95	100	96	94	95	94	2858	1462	705	10298	307206	1116	676355	95,8	74,7	67,0	16,3	16,7

Tabelle 8-16: Messreihe 15

Katalysatorvolumen [ml] 3						Gasstrom [l/h] 45				Druck [bar] 40							
T_{Therm} [°C]	T_4 [°C]	T_5 [°C]	T_6 [°C]	T_7 [°C]	T_8 [°C]	Messwerte [ppmv]				berechnete Werte [ppmv]		Argon [ppmv]	\bar{T} [°C]	X_A [%]	S [%]	S_{Ea} [%]	S_B [%]
						Acetylen	Ethan	Butene	Propan	Ethylen	Wasserstoff						
						11290	90	0	10015	300146	10920	667539					
20	21	21	21	21	21	10446	154	73	10158	300926	10013	668230	21,0	7,5	75,1	7,5	17,4
25	27	26	26	26	26	10112	161	93	10140	301252	9671	668570	26,2	10,4	78,1	6,1	15,9
30	32	31	31	31	30	9774	177	122	10155	301576	9317	668879	31,0	13,4	78,1	5,7	16,1
35	37	36	36	36	35	9295	199	158	10147	302032	8816	669354	36,0	17,7	78,7	5,5	15,8
40	42	41	41	41	40	8690	229	207	10185	302606	8181	669901	41,0	23,0	78,7	5,4	16,0
45	49	46	46	46	45	8008	447	257	10180	303071	7281	670756	46,4	29,1	73,4	10,9	15,7
50	54	51	51	51	50	7382	664	303	10196	303480	6438	671536	51,4	34,6	69,8	14,7	15,5
55	60	57	56	55	55	6805	802	351	10211	303919	5723	672188	56,6	39,7	68,5	15,9	15,7
60	65	62	60	59	60	6229	917	396	10221	304380	5032	672825	61,2	44,8	68,0	16,3	15,6
65	70	67	66	65	65	5697	1022	440	10229	304806	4395	673409	66,6	49,5	67,6	16,7	15,7
70	75	72	71	70	70	5273	1134	479	10235	305119	3859	673901	71,6	53,3	66,7	17,4	15,9
75	81	77	75	75	75	4921	1235	511	10258	305369	3406	674299	76,6	56,4	66,0	18,0	16,1
80	85	81	80	80	79	4652	1322	536	10260	305551	3050	674628	81,0	58,8	65,3	18,6	16,2
85	90	86	85	85	84	4431	1391	556	10263	305704	2760	674895	86,0	60,8	64,8	19,0	16,2
90	95	91	90	90	89	4261	1458	573	10231	305807	2523	675147	91,0	62,3	64,2	19,5	16,3
95	101	97	95	95	94	4093	1524	589	10259	305909	2290	675336	96,4	63,7	63,7	19,9	16,4

Tabelle 8-17: Messreihe 16

Katalysatorvolumen [ml] 15						Gasstrom [l/h] 75				Druck [bar] 15								
T_{Therm} [°C]	T_4 [°C]	T_5 [°C]	T_6 [°C]	T_7 [°C]	T_8 [°C]	Messwerte [ppmv]				berechnete Werte [ppmv]		Argon [ppmv]	\bar{T} [°C]	X_A [%]	S [%]	S_{Ea} [%]	S_B [%]	
						Acetylen	Ethan	Butene	Propan	Ethylen	Wasserstoff							
						10036	90	9	10007	300544	14100	665215						
20	23	24	24	24	24	5626	847	395	10234	304196	8934	669767	23,8	43,9	65,3	17,2	17,5	
25	28	29	29	29	29	4348	976	516	10254	305346	7527	671035	28,8	56,7	66,6	15,6	17,8	
30	33	35	35	36	35	2582	1485	610	10275	306602	5251	673195	34,8	74,3	65,1	18,7	16,1	
35	39	41	41	41	39	1338	2325	698	10305	307006	3167	675160	40,2	86,7	58,5	25,7	15,8	
40	46	48	46	45	43	744	3145	741	10323	306781	1753	676512	45,6	92,6	51,4	32,9	15,8	
45	52	53	51	49	47	476	3724	763	10338	306469	907	677322	50,4	95,3	46,2	38,0	15,8	
50	59	58	55	53	51	351	4123	769	10337	306195	382	677842	55,2	96,5	42,7	41,6	15,7	
55	65	63	59	56	55	307	4368	772	10340	305995	93	678125	59,6	96,9	40,3	44,0	15,7	
60	71	68	63	61	59	308	4530	769	10345	305832	0	678217	64,4	96,9	38,7	45,6	15,6	
65	76	72	67	65	64	362	4585	759	10346	305722	0	678225	68,8	96,4	38,0	46,5	15,5	
70	81	76	71	70	68	459	4682	740	10338	305529	0	678252	73,2	95,4	36,8	47,9	15,3	
75	87	80	76	74	72	578	4801	725	10339	305291	0	678266	77,8	94,2	35,0	49,8	15,1	
80	92	85	80	79	77	693	4916	707	10341	305061	0	678283	82,6	93,1	33,4	51,7	14,9	
85	97	89	85	83	82	802	5025	690	10334	304842	0	678307	87,2	92,0	31,8	53,5	14,7	
90	101	94	89	88	86	898	5121	680	10337	304650	0	678314	91,6	91,1	30,3	55,1	14,7	
95	106	98	94	92	91	981	5205	668	10338	304484	0	678324	96,2	90,2	28,9	56,5	14,6	

Tabelle 8-18: Messreihe 19

Katalysatorvolumen [ml] 12						Gasstrom [l/h] 75				Druck [bar] 15							
T_{Therm} [°C]	T_4 [°C]	T_5 [°C]	T_6 [°C]	T_7 [°C]	T_8 [°C]	Messwerte [ppmv]				berechnete Werte [ppmv]		Argon [ppmv]	\bar{T} [°C]	X_A [%]	S [%]	S_{Ea} [%]	S_B [%]
						Acetylen	Ethan	Butene	Propan	Ethylen	Wasserstoff						
						10036	90	9	10007	300544	14100	665215					
20	22	23	23	24	22	7199	788	302	10097	302683	10565	668366	22,8	28,3	54,7	24,6	20,7
25	28	29	29	29	26	5594	1052	415	10106	304023	8696	670114	28,2	44,3	60,0	21,7	18,3
30	34	35	35	35	32	3834	1508	537	10130	305328	6480	672183	34,2	61,8	60,1	22,9	17,0
35	40	41	42	40	37	2309	2212	645	10168	306149	4251	674267	40,0	77,0	56,1	27,5	16,5
40	46	48	47	45	41	1363	3019	704	10191	306288	2498	675937	45,4	86,4	50,2	33,8	16,0
45	53	54	51	49	46	958	3642	723	10192	306070	1471	676944	50,6	90,5	45,1	39,1	15,7
50	60	59	55	53	51	778	4058	732	10191	305834	874	677533	55,6	92,2	41,5	42,9	15,6
55	66	64	60	58	56	720	4347	727	10185	305602	527	677891	60,8	92,8	38,9	45,7	15,4
60	72	69	64	62	60	737	4552	717	10183	305380	340	678090	65,4	92,7	36,8	48,0	15,2
65	77	73	68	66	65	804	4726	703	10184	305139	233	678211	69,8	92,0	34,8	50,2	15,0
70	83	78	73	71	70	886	4867	684	10174	304917	173	678299	75,0	91,2	33,0	52,2	14,8
75	87	82	77	75	74	957	4991	671	10177	304721	121	678362	79,0	90,5	31,4	54,0	14,6
80	93	87	82	80	79	1024	5101	659	10183	304545	77	678412	84,2	89,8	30,0	55,6	14,4
85	98	92	87	85	84	1048	5207	649	10193	304415	0	678489	89,2	89,6	28,8	56,9	14,2
90	103	96	91	90	89	1083	5305	638	10214	304282	0	678478	93,8	89,2	27,7	58,2	14,1
95	107	101	96	95	93	1138	5359	632	10222	304173	0	678477	98,4	88,7	26,8	59,2	14,0

Tabelle 8-19: Messreihe 22

Katalysatorvolumen [ml]						9	Gasstrom [l/h]				75	Druck [bar]		15						
T_{Therm} [°C]	T_4 [°C]	T_5 [°C]	T_6 [°C]	T_7 [°C]	T_8 [°C]	Messwerte [ppmv]				berechnete Werte [ppmv]		Argon [ppmv]	\bar{T} [°C]	X_A [%]	S [%]	S_{Ea} [%]	S_B [%]			
						Acetylen	Ethan	Butene	Propan	Ethylen	Wasserstoff									
						10036	90	9	10007	300544	14100	675222								
20	23	22	22	21	21	7957	592	227	10012	302121	11519	677584	21,8	20,7	54,9	24,1	21,0			
25	29	29	29	28	26	6723	636	318	10056	303311	10241	678771	28,2	33,0	64,9	16,5	18,7			
30	35	34	34	33	32	5383	930	437	10123	304357	8607	680286	33,6	46,4	63,6	18,1	18,4			
35	42	42	41	39	38	4291	1546	527	10184	304833	6899	681904	40,4	57,2	56,6	25,3	18,0			
40	47	46	46	44	43	2830	2284	614	10201	305556	4700	684016	45,2	71,8	52,8	30,4	16,8			
45	53	52	50	48	47	2047	2850	658	10225	305773	3351	685321	50,0	79,6	49,2	34,5	16,2			
50	60	58	53	51	50	1738	3315	673	10257	305617	2577	686080	54,4	82,7	45,1	38,9	16,0			
55	68	64	58	56	55	1526	3761	681	10274	305383	1919	686730	60,2	84,8	41,1	43,1	15,8			
60	74	68	62	60	59	1358	4174	684	10293	305138	1338	687308	64,6	86,5	37,4	47,1	15,6			
65	79	73	67	65	64	1271	4462	674	10280	304937	963	687693	69,6	87,3	34,9	49,9	15,2			
70	85	77	71	70	69	1169	4695	669	10301	304806	628	688033	74,4	88,4	33,2	51,9	14,9			
75	90	82	76	75	74	1134	4879	658	10376	304657	409	688263	79,4	88,7	31,6	53,8	14,6			
80	95	86	81	79	78	1075	5037	651	10382	304558	192	688487	83,8	89,3	30,5	55,2	14,3			
85	100	91	86	84	83	997	5135	642	10369	304538	16	688672	88,8	90,1	30,2	55,8	14,0			
90	105	96	90	89	88	1049	5231	637	10374	304390	0	688693	93,6	89,5	28,8	57,2	14,0			
95	110	100	95	94	93	1078	5306	623	10384	304286	0	688707	98,4	89,3	28,1	58,2	13,7			

Tabelle 8-20: Messreihe 25

Katalysatorvolumen [ml] 6						Gasstrom [l/h] 75				Druck [bar] 15							
T_{Therm} [°C]	T_4 [°C]	T_5 [°C]	T_6 [°C]	T_7 [°C]	T_8 [°C]	Messwerte [ppmv]				berechnete Werte [ppmv]		Argon [ppmv]	\bar{T} [°C]	X_A [%]	S [%]	S_{Ea} [%]	S_B [%]
						Acetylen	Ethan	Butene	Propan	Ethylen	Wasserstoff						
						10036	90	9	10007	300544	14100	665215					
20	22	23	21	21	21	8681	287	162	10201	301701	12548	666419	21,6	13,5	62,8	14,6	22,6
25	28	28	27	26	26	7963	357	212	10198	302350	11760	667161	27,0	20,7	67,6	12,9	19,6
30	34	34	32	31	31	7099	447	285	10214	303123	10806	668025	32,4	29,3	69,0	12,2	18,8
35	40	40	37	36	36	5896	678	379	10226	304096	9373	669352	37,8	41,2	67,9	14,2	17,9
40	46	47	42	41	40	4483	1139	489	10244	305048	7498	671100	43,2	55,3	63,8	18,9	17,3
45	54	53	48	46	45	3343	1883	570	10264	305443	5614	672882	49,2	66,7	56,4	26,8	16,8
50	61	58	53	51	50	2558	2679	611	10267	305432	4033	674420	54,6	74,5	49,3	34,6	16,1
55	68	64	58	56	55	2111	3359	637	10277	305200	2906	675511	60,2	79,0	42,9	41,3	15,8
60	74	68	62	60	59	1855	3896	648	10293	304918	2113	676277	64,6	81,5	37,9	46,5	15,6
65	79	73	67	65	64	1683	4263	648	10294	304723	1575	676814	69,6	83,2	34,7	50,0	15,3
70	85	77	71	70	69	1584	4545	647	10313	304540	1193	677178	74,4	84,2	32,2	52,7	15,1
75	90	82	76	75	74	1515	4768	644	10321	304387	901	677465	79,4	84,9	30,2	54,9	14,9
80	95	86	81	79	78	1466	4949	638	10319	304255	672	677702	83,8	85,4	28,6	56,7	14,7
85	100	91	86	84	83	1436	5085	633	10322	304148	505	677870	88,8	85,7	27,4	58,1	14,5
90	105	96	90	89	88	1411	5195	629	10324	304064	371	678007	93,6	85,9	26,4	59,2	14,4
95	110	100	95	94	93	1392	5288	623	10323	303989	258	678127	98,4	86,1	25,7	60,1	14,2

Tabelle 8-21: Messreihe 28

Katalysatorvolumen [ml] 3						Gasstrom [l/h] 75				Druck [bar] 15							
T_{Therm} [°C]	T_4 [°C]	T_5 [°C]	T_6 [°C]	T_7 [°C]	T_8 [°C]	Messwerte [ppmv]				berechnete Werte [ppmv]		Argon [ppmv]	\bar{T} [°C]	X_A [%]	S [%]	S_{Ea} [%]	S_B [%]
						Acetylen	Ethan	Butene	Propan	Ethylen	Wasserstoff						
						10036	90	9	10007	300544	14100	665215					
20	22	21	21	21	21	9774	199	84	10158	300696	13729	665359	21,2	2,6	0,9	41,8	57,4
25	28	26	26	26	26	9668	230	111	10154	300772	13593	665473	26,4	3,7	6,5	38,0	55,5
30	33	31	31	30	30	9501	276	149	10159	300893	13379	665644	31,0	5,3	13,1	34,7	52,2
35	39	36	35	35	35	8855	334	199	10167	301480	12675	666289	36,0	11,8	47,1	20,7	32,2
40	45	42	40	40	40	7902	485	268	10177	302283	11571	667314	41,4	21,3	57,2	18,5	24,3
45	52	47	45	45	44	6691	850	358	10204	303129	9995	668774	46,6	33,3	56,4	22,7	20,9
50	59	53	50	50	49	5472	1534	442	10224	303664	8093	670572	52,2	45,5	49,4	31,6	19,0
55	66	58	55	55	54	4597	2391	487	10243	303681	6360	672241	57,6	54,2	40,1	42,3	17,6
60	72	63	60	59	59	4087	3084	508	10262	303498	5156	673404	62,6	59,3	32,9	50,3	16,8
65	77	68	65	64	63	3742	3634	517	10275	303293	4262	674276	67,4	62,7	27,5	56,3	16,1
70	82	73	69	69	68	3475	4069	526	10286	303126	3560	674958	72,2	65,4	23,6	60,6	15,8
75	88	78	74	74	73	3281	4430	527	10293	302958	3005	675506	77,4	67,3	20,4	64,3	15,3
80	93	82	79	79	78	3142	4724	526	10291	302803	2572	675941	82,2	68,7	17,8	67,2	15,0
85	97	87	84	83	82	3051	4890	527	10285	302728	2316	676202	86,6	69,6	16,4	68,7	14,8
90	103	93	89	88	87	2914	5117	526	10291	302639	1951	676562	92,0	71,0	14,9	70,6	14,5
95	108	97	94	93	92	2482	5249	529	10304	302939	1387	677110	96,8	75,3	17,9	68,3	13,8

Tabelle 8-22: Messreihe 17

Katalysatorvolumen [ml] 15						Gasstrom [l/h] 45				Druck [bar] 27,5							
T_{Therm} [°C]	T_4 [°C]	T_5 [°C]	T_6 [°C]	T_7 [°C]	T_8 [°C]	Messwerte [ppmv]				berechnete Werte [ppmv]		Argon [ppmv]	\bar{T} [°C]	X_A [%]	S [%]	S_{Ea} [%]	S_B [%]
						Acetylen	Ethan	Butene	Propan	Ethylen	Wasserstoff						
						10036	90	9	10007	300544	14100	665200					
20	23	23	23	23	23	3400	1510	653	10247	305760	6044	672387	23,0	66,1	59,2	21,4	19,4
25	29	30	29	29	28	1139	2818	726	10253	306712	2476	675876	29,0	88,6	53,2	30,7	16,1
30	35	36	34	34	32	719	3745	747	10264	306205	1127	677192	34,2	92,8	44,9	39,2	15,8
35	42	41	39	38	37	426	4245	765	10274	305999	335	677957	39,4	95,8	41,0	43,2	15,7
40	47	46	43	42	41	292	4482	771	10265	305896	0	678294	43,8	97,1	39,3	45,1	15,6
45	52	50	47	46	45	221	4445	778	10302	306004	0	678250	48,0	97,8	40,0	44,4	15,7
50	58	55	52	51	50	229	4452	780	10307	305989	0	678243	53,2	97,7	39,8	44,5	15,7
55	63	59	56	55	54	316	4540	773	10311	305814	0	678247	57,4	96,9	38,5	45,8	15,7
60	68	63	60	59	59	468	4692	759	10312	305509	0	678260	61,8	95,3	36,2	48,1	15,7
65	73	68	65	64	63	631	4855	743	10312	305183	0	678276	66,6	93,7	33,7	50,7	15,6
70	77	72	70	69	68	787	5012	727	10303	304871	0	678301	71,2	92,2	31,3	53,2	15,5
75	83	77	74	74	73	925	5149	715	10313	304595	0	678303	76,2	90,8	29,0	55,5	15,5
80	87	82	79	78	77	1041	5265	706	10314	304364	0	678310	80,6	89,6	27,0	57,5	15,5
85	92	86	83	83	82	1135	5360	698	10315	304175	0	678317	85,2	88,7	25,3	59,2	15,5
90	97	91	88	88	87	1203	5427	694	10309	304040	0	678328	90,2	88,0	24,1	60,4	15,5
95	103	96	93	92	91	1251	5475	689	10309	303943	0	678333	95,0	87,5	23,2	61,3	15,5

Tabelle 8-23: Messreihe 20

Katalysatorvolumen [ml] 12						Gasstrom [l/h] 45				Druck [bar] 27,5							
T_{Therm} [°C]	T_4 [°C]	T_5 [°C]	T_6 [°C]	T_7 [°C]	T_8 [°C]	Messwerte [ppmv]				berechnete Werte [ppmv]		Argon [ppmv]	\bar{T} [°C]	X_A [%]	S [%]	S_{Ea} [%]	S_B [%]
						Acetylen	Ethan	Butene	Propan	Ethylen	Wasserstoff						
						10036	90	9	10007	300544	14100	665200					
20	23	24	25	24	21	4268	2085	627	10259	304316	6337	672107	23,4	57,5	44,0	34,6	21,4
25	29	30	30	28	26	2394	2784	693	10263	305491	3764	674610	28,6	76,1	46,8	35,3	17,9
30	36	36	35	33	31	1018	4247	720	10250	305404	925	677435	34,2	89,9	38,1	46,1	15,8
35	42	41	39	37	36	871	4525	738	10253	305274	501	677838	39,0	91,3	35,7	48,4	15,9
40	48	46	43	42	41	819	4751	749	10250	305100	222	678110	44,0	91,8	33,4	50,6	16,1
45	53	50	48	46	45	825	4884	757	10245	304961	95	678233	48,4	91,8	31,7	52,0	16,2
50	58	55	52	51	50	887	5035	752	10262	304748	6	678310	53,2	91,2	29,7	54,0	16,3
55	63	60	57	55	55	911	5122	751	10278	304637	0	678302	58,0	90,9	28,6	55,1	16,3
60	68	64	61	60	60	992	5215	742	10281	304463	0	678308	62,6	90,1	27,1	56,7	16,2
65	73	69	66	65	64	1067	5289	736	10294	304313	0	678301	67,4	89,4	25,8	58,0	16,2
70	79	74	71	70	69	1124	5347	725	10282	304199	0	678323	72,6	88,8	24,9	59,0	16,1
75	83	78	76	75	74	1123	5345	718	10257	304202	0	678356	77,2	88,8	25,1	59,0	15,9
80	88	83	80	80	79	1190	5412	690	10117	304068	0	678524	82,0	88,1	24,4	60,2	15,4
85	94	88	86	85	84	1253	5474	678	10129	303942	0	678523	87,4	87,5	23,5	61,3	15,2
90	98	93	90	90	89	1292	5514	677	10153	303864	0	678500	92,0	87,1	22,7	62,0	15,3
95	103	98	95	95	94	1306	5527	666	10109	303836	0	678555	97,0	87,0	22,7	62,3	15,1

Tabelle 8-24: Messreihe 23

Katalysatorvolumen [ml]						9				Gasstrom [l/h]				45		Druck [bar]		27,5							
T_{Therm} [°C]	T_4 [°C]	T_5 [°C]	T_6 [°C]	T_7 [°C]	T_8 [°C]	Messwerte [ppmv]				berechnete Werte [ppmv]		Argon [ppmv]	\bar{T} [°C]	X_A [%]	S [%]	S_{Ea} [%]	S_B [%]								
						Acetylen	Ethan	Butene	Propan	Ethylen	Wasserstoff														
						10036	90	9	10007	300544	14100	665200													
20	23	23	23	22	21	5448	1183	442	10234	304039	8419	670235	22,4	45,7	57,3	23,8	18,9								
25	28	29	30	28	27	3008	1593	532	10259	306069	5569	672970	28,4	70,0	63,7	21,4	14,9								
30	36	35	34	32	31	2090	2475	603	10303	306105	3769	674655	33,6	79,2	55,0	30,0	15,0								
35	42	41	38	37	36	1854	3237	659	10293	305579	2771	675607	38,8	81,5	45,6	38,5	15,9								
40	48	47	43	42	41	1689	3892	673	10316	305089	1951	676390	44,2	83,2	38,5	45,5	15,9								
45	54	51	47	46	45	1599	4367	688	10293	304704	1386	676963	48,6	84,1	33,2	50,7	16,1								
50	58	55	52	52	51	1478	4605	695	10313	304587	1027	677295	53,6	85,3	31,2	52,8	16,0								
55	63	60	57	56	55	1404	4793	702	10238	304473	765	677625	58,2	86,0	29,5	54,5	16,1								
60	69	64	61	60	60	1391	5002	706	10229	304277	543	677852	62,8	86,1	27,1	56,8	16,1								
65	74	69	66	65	65	1327	5145	704	10267	304198	336	678023	67,8	86,8	26,0	58,0	16,0								
70	79	74	70	69	68	1283	5279	709	10295	304108	158	678168	72,0	87,2	24,7	59,3	16,0								
75	84	78	76	75	75	1265	5378	703	10315	304027	41	678271	77,6	87,4	23,9	60,3	15,8								
80	89	83	80	78	77	1257	5450	701	10279	303963	0	678350	81,4	87,5	23,2	61,1	15,8								
85	95	88	86	84	83	1329	5514	694	10328	303827	0	678308	87,2	86,8	22,0	62,3	15,7								
90	99	93	90	89	88	1357	5542	699	10267	303771	0	678364	91,8	86,5	21,3	62,8	15,9								
95	104	98	94	94	93	1400	5565	702	10238	303705	0	678390	96,6	86,1	20,6	63,4	16,0								

Tabelle 8-25: Messreihe 26

Katalysatorvolumen [ml] 6						Gasstrom [l/h] 45				Druck [bar] 27,5							
T_{Therm} [°C]	T_4 [°C]	T_5 [°C]	T_6 [°C]	T_7 [°C]	T_8 [°C]	Messwerte [ppmv]				berechnete Werte [ppmv]		Argon [ppmv]	\bar{T} [°C]	X_A [%]	S [%]	S_{Ea} [%]	S_B [%]
						Acetylen	Ethan	Butene	Propan	Ethylen	Wasserstoff						
						10036	90	9	10007	300544	14100	665200					
20	23	23	21	21	21	7306	327	261	10135	303037	11132	667802	21,8	27,2	72,8	8,7	18,5
25	28	28	26	26	26	6106	430	363	10160	304133	9831	668976	26,8	39,2	73,3	8,6	18,0
30	35	35	32	31	31	4617	1313	467	10180	304740	7458	671225	32,8	54,0	60,5	22,6	16,9
35	42	40	37	35	35	3479	2368	552	10207	304822	5266	673305	37,8	65,3	48,7	34,7	16,6
40	48	46	42	40	40	2742	3055	606	10223	304872	3841	674661	43,2	72,7	43,0	40,7	16,4
45	54	51	47	45	45	2288	3766	632	10238	304616	2676	675783	48,4	77,2	36,5	47,4	16,1
50	59	55	51	50	50	1963	4224	657	10260	304483	1893	676521	53,0	80,4	32,7	51,2	16,1
55	64	60	56	55	54	1716	4537	671	10256	304417	1333	677070	57,8	82,9	30,6	53,4	15,9
60	70	64	61	60	59	1568	4812	680	10257	304289	910	677484	62,8	84,4	28,4	55,8	15,8
65	75	69	66	65	64	1485	5007	682	10261	304178	632	677754	67,8	85,2	26,8	57,5	15,8
70	80	74	70	70	69	1437	5156	683	10269	304077	435	677943	72,6	85,7	25,4	58,9	15,7
75	85	78	75	75	74	1414	5311	680	10274	303945	258	678118	77,4	85,9	23,9	60,6	15,6
80	90	83	80	79	78	1398	5431	683	10282	303840	121	678244	82,0	86,1	22,6	61,8	15,6
85	95	88	85	84	83	1391	5519	682	10285	303760	26	678338	87,0	86,1	21,6	62,8	15,6
90	99	93	90	89	88	1376	5598	682	10289	303696	0	678359	91,8	86,3	20,9	63,6	15,5
95	104	97	94	94	93	1359	5581	682	10288	303730	0	678360	96,4	86,5	21,2	63,3	15,5

Tabelle 8-26: Messreihe 29

Katalysatorvolumen [ml]						3				Gasstrom [l/h]				45		Druck [bar]		27,5							
T_{Therm} [°C]	T_4 [°C]	T_5 [°C]	T_6 [°C]	T_7 [°C]	T_8 [°C]	Messwerte [ppmv]				berechnete Werte [ppmv]		Argon [ppmv]	\bar{T} [°C]	X_A [%]	S [%]	S_{Ea} [%]	S_B [%]								
						Acetylen	Ethan	Butene	Propan	Ethylen	Wasserstoff														
						10036	90	9	10007	300544	14100	665200													
20	23	21	21	21	21	9306	265	139	10116	301099	13194	665881	21,4	7,3	40,4	24,0	35,6								
25	28	26	26	26	26	8605	307	192	10122	301757	12452	666565	26,4	14,3	59,2	15,2	25,6								
30	34	31	30	30	30	7644	378	273	10137	302648	11421	667500	31,0	23,8	65,9	12,0	22,0								
35	40	37	36	35	35	6248	1032	368	10166	303390	9371	669427	36,6	37,7	56,2	24,9	18,9								
40	47	42	40	40	40	5016	2061	450	10202	303593	7109	671569	41,8	50,0	43,2	39,3	17,6								
45	52	47	45	45	45	4370	2662	496	10203	303638	5861	672770	46,8	56,5	37,4	45,4	17,2								
50	58	52	50	50	49	3858	3405	525	10217	303407	4607	673981	51,8	61,6	29,6	53,7	16,7								
55	63	57	55	55	54	3459	3976	546	10221	303235	3637	674926	56,8	65,5	24,6	59,1	16,3								
60	68	61	59	59	59	3191	4434	562	10241	303045	2911	675616	61,2	68,2	20,4	63,5	16,2								
65	73	66	64	64	63	2941	4772	578	10250	302957	2323	676180	66,0	70,7	18,0	66,0	16,0								
70	77	71	69	69	68	2755	5039	589	10254	302875	1870	676617	70,8	72,5	16,1	68,0	15,9								
75	82	76	74	74	73	2608	5241	597	10262	302821	1522	676950	75,8	74,0	14,8	69,3	15,8								
80	87	80	79	78	78	2488	5403	604	10268	302779	1239	677219	80,4	75,2	13,8	70,4	15,8								
85	92	85	83	83	82	2372	5520	613	10272	302778	1006	677439	85,0	76,4	13,4	70,8	15,8								
90	97	90	88	88	87	2265	5604	622	10277	302800	816	677616	90,0	77,4	13,3	71,0	15,8								
95	102	95	93	93	92	2161	5645	629	10281	302864	670	677750	95,0	78,5	13,7	70,5	15,8								

Tabelle 8-27: Messreihe 18

Katalysatorvolumen [ml] 15						Gasstrom [l/h] 15				Druck [bar] 40							
T_{Therm} [°C]	T_4 [°C]	T_5 [°C]	T_6 [°C]	T_7 [°C]	T_8 [°C]	Messwerte [ppmv]				berechnete Werte [ppmv]		Argon [ppmv]	\bar{T} [°C]	X_A [%]	S [%]	S_{Ea} [%]	S_B [%]
						Acetylen	Ethan	Butene	Propan	Ethylen	Wasserstoff						
						10036	90	9	10007	300544	14100	665200					
20	23	22	21	21	21	1131	5200	676	10272	304338	86	678377	21,6	88,7	27,6	57,4	15,0
25	28	27	26	26	25	1247	5395	676	10216	304028	6	678438	26,4	87,6	24,5	60,4	15,2
30	33	32	31	31	30	1421	5644	671	10264	303605	0	678396	31,4	85,8	20,2	64,5	15,4
35	35	38	37	36	36	1453	5680	655	10306	303537	0	678369	36,4	85,5	19,8	65,1	15,0
40	44	42	41	41	40	1838	6060	685	10266	302772	0	678379	41,6	81,7	10,7	72,8	16,5
45	49	47	46	46	45	1592	5815	698	10272	303263	0	678360	46,6	84,1	15,9	67,8	16,3
50	54	52	51	51	50	1541	5764	701	10282	303364	0	678348	51,6	84,6	16,9	66,8	16,3
55	59	57	56	55	55	1517	5741	701	10291	303411	0	678338	56,4	84,9	17,4	66,3	16,3
60	64	62	61	60	60	1490	5713	703	10298	303467	0	678329	61,4	85,2	18,0	65,8	16,2
65	69	67	66	65	65	1449	5673	703	10287	303547	0	678340	66,4	85,6	18,8	65,0	16,2
70	74	72	71	70	70	1415	5639	705	10283	303615	0	678342	71,4	85,9	19,5	64,4	16,1
75	79	77	75	75	75	1372	5595	703	10258	303703	0	678369	76,2	86,3	20,4	63,5	16,0
80	83	81	80	80	79	1322	5545	703	10257	303803	0	678370	80,6	86,8	21,5	62,6	15,9
85	88	87	85	85	85	1284	5508	710	10251	303878	0	678370	86,0	87,2	22,1	61,9	16,0
90	93	91	90	90	89	1243	5466	714	10253	303961	0	678363	90,6	87,6	22,8	61,1	16,0
95	98	96	95	95	94	1195	5419	716	10244	304055	0	678371	95,6	88,1	23,7	60,3	16,0

Tabelle 8-28: Messreihe 21

Katalysatorvolumen [ml] 12						Gasstrom [l/h] 15				Druck [bar] 40							
T_{Therm} [°C]	T_4 [°C]	T_5 [°C]	T_6 [°C]	T_7 [°C]	T_8 [°C]	Messwerte [ppmv]				berechnete Werte [ppmv]		Argon [ppmv]	\bar{T} [°C]	X_A [%]	S [%]	S_{Ea} [%]	S_B [%]
						Acetylen	Ethan	Butene	Propan	Ethylen	Wasserstoff						
						10036	90	9	10007	300544	14100	665200					
20	24	23	22	21	21	1094	5036	686	10172	304540	212	678261	22,2	89,1	29,6	55,3	15,1
25	29	28	27	26	26	1301	5140	680	10224	304229	316	678111	27,2	87,0	26,8	57,8	15,4
30	34	32	31	31	31	1356	5452	682	10194	303862	58	678396	31,8	86,5	22,7	61,8	15,5
35	39	37	36	35	35	1399	5621	680	10169	303650	0	678481	36,4	86,1	20,4	64,0	15,5
40	44	42	41	41	40	1616	5771	706	10205	303283	0	678420	41,6	83,9	16,0	67,5	16,5
45	49	47	46	45	45	1439	5661	722	10234	303570	0	678374	46,4	85,7	18,6	64,8	16,6
50	54	52	51	50	50	1370	5593	731	10251	303707	0	678348	51,4	86,4	19,8	63,5	16,7
55	59	56	55	55	55	1321	5543	735	10238	303805	0	678357	56,0	86,8	20,8	62,6	16,7
60	63	61	60	60	60	1286	5509	738	10259	303875	0	678333	60,8	87,2	21,4	61,9	16,7
65	68	66	65	65	64	1257	5480	739	10239	303932	0	678352	65,6	87,5	22,0	61,4	16,6
70	73	71	70	70	69	1226	5449	741	10242	303995	0	678348	70,6	87,8	22,6	60,8	16,6
75	78	76	75	75	74	1189	5413	744	10254	304068	0	678333	75,6	88,2	23,2	60,2	16,6
80	83	81	80	79	79	1161	5384	744	10242	304125	0	678344	80,4	88,4	23,8	59,7	16,6
85	88	86	85	84	84	1133	5357	744	10249	304179	0	678337	85,4	88,7	24,3	59,2	16,5
90	93	90	89	89	88	1111	5334	743	10239	304224	0	678348	89,8	88,9	24,8	58,8	16,5
95	98	96	95	94	93	1089	5313	742	10234	304267	0	678354	95,2	89,1	25,2	58,4	16,4

Tabelle 8-29: Messreihe 24

Katalysatorvolumen [ml]						9				Gasstrom [l/h]				15		Druck [bar]		40							
T_{Therm} [°C]	T_4 [°C]	T_5 [°C]	T_6 [°C]	T_7 [°C]	T_8 [°C]	Messwerte [ppmv]				berechnete Werte [ppmv]		Argon [ppmv]	\bar{T} [°C]	X_A [%]	S [%]	S_{Ea} [%]	S_B [%]								
						Acetylen	Ethan	Butene	Propan	Ethylen	Wasserstoff														
						10036	90	9	10007	300544	14100	665200													
20	23	23	22	21	21	2204	4104	637	10238	304361	2254	676202	22,0	78,0	32,7	51,3	16,0								
25	29	28	27	26	26	1921	4624	655	10241	304125	1452	676982	27,2	80,9	28,2	55,9	15,9								
30	34	33	31	31	31	1646	4941	674	10247	304082	860	677549	32,0	83,6	26,3	57,8	15,9								
35	39	38	36	36	36	1355	5120	696	10261	304195	389	677985	37,0	86,5	26,2	57,9	15,8								
40	44	42	41	41	40	1135	5210	716	10265	304325	79	678271	41,6	88,7	26,6	57,5	15,9								
45	49	47	46	46	45	1007	5230	722	10253	304432	0	678355	46,6	90,0	27,3	56,9	15,8								
50	54	52	51	51	50	1039	5262	715	10271	304369	0	678345	51,6	89,6	26,8	57,5	15,7								
55	58	57	56	55	55	1158	5381	700	10269	304130	0	678361	56,2	88,5	24,8	59,6	15,6								
60	63	61	60	60	59	1224	5447	695	10264	303999	0	678371	60,6	87,8	23,6	60,8	15,6								
65	68	67	66	66	65	1254	5477	694	10266	303938	0	678371	66,4	87,5	23,1	61,3	15,6								
70	73	71	70	70	70	1276	5499	697	10296	303895	0	678338	70,8	87,3	22,6	61,7	15,7								
75	78	76	75	75	75	1268	5491	699	10293	303911	0	678339	75,8	87,4	22,7	61,6	15,7								
80	83	81	80	80	80	1253	5477	705	10304	303940	0	678321	80,8	87,5	22,8	61,3	15,9								
85	88	86	85	85	85	1225	5449	710	10304	303995	0	678316	85,8	87,8	23,3	60,8	15,9								
90	93	91	90	90	89	1194	5418	717	10315	304058	0	678298	90,6	88,1	23,7	60,3	16,0								
95	98	96	95	95	94	1151	5375	727	10317	304143	0	678286	95,6	88,5	24,3	59,5	16,2								

Tabelle 8-30: Messreihe 27

Katalysatorvolumen [ml]						6				Gasstrom [l/h]				15		Druck [bar]		40							
T_{Therm} [°C]	T_4 [°C]	T_5 [°C]	T_6 [°C]	T_7 [°C]	T_8 [°C]	Messwerte [ppmv]				berechnete Werte [ppmv]		Argon [ppmv]	\bar{T} [°C]	X_A [%]	S [%]	S_{Ea} [%]	S_B [%]								
						Acetylen	Ethan	Butene	Propan	Ethylen	Wasserstoff														
						10036	90	9	10007	300544	14100	665200													
20	23	22	21	21	21	3868	3183	539	10206	303619	4839	673746	21,6	61,5	32,7	50,1	17,2								
25	28	27	26	26	25	3402	3576	583	10178	303692	3981	674589	26,4	66,1	30,2	52,5	17,3								
30	34	32	31	30	30	2778	4562	613	10224	303329	2370	676124	31,4	72,3	21,7	61,6	16,6								
35	38	37	36	35	35	2297	4802	653	10243	303571	1649	676786	36,2	77,1	22,5	60,9	16,6								
40	43	42	40	40	40	1903	5012	683	10252	303755	1044	677351	41,0	81,0	22,9	60,5	16,6								
45	48	47	45	45	45	1715	5105	699	10261	303849	764	677607	46,0	82,9	23,1	60,3	16,6								
50	53	52	50	50	50	1525	5321	711	10263	303824	358	677998	51,0	84,8	22,0	61,5	16,5								
55	58	56	55	55	55	1528	5451	714	10245	303691	232	678140	55,8	84,8	20,4	63,0	16,6								
60	63	62	60	60	60	1448	5507	709	10248	303714	95	678278	61,0	85,6	20,6	63,1	16,3								
65	69	67	66	65	65	1408	5568	709	10235	303693	0	678387	66,4	86,0	20,3	63,5	16,2								
70	73	71	70	70	69	1367	5589	710	10231	303713	0	678390	70,6	86,4	20,4	63,4	16,2								
75	78	76	75	75	74	1318	5541	712	10230	303811	0	678388	75,6	86,9	21,3	62,5	16,1								
80	83	81	80	80	79	1265	5488	712	10204	303917	0	678414	80,6	87,4	22,4	61,5	16,0								
85	88	86	85	85	84	1217	5385	702	10204	304068	0	678424	85,6	87,9	24,2	60,0	15,7								
90	93	91	90	90	89	1180	5403	723	10231	304086	0	678377	90,6	88,2	23,9	60,0	16,1								
95	97	95	94	94	93	1100	5323	733	10262	304247	0	678335	94,6	89,0	25,2	58,6	16,2								

Tabelle 8-31: Messreihe 30

Katalysatorvolumen [ml] 3						Gasstrom [l/h] 15				Druck [bar] 40							
T_{Therm} [°C]	T_4 [°C]	T_5 [°C]	T_6 [°C]	T_7 [°C]	T_8 [°C]	Messwerte [ppmv]				berechnete Werte [ppmv]		Argon [ppmv]	\bar{T} [°C]	X_A [%]	S [%]	S_{Ea} [%]	S_B [%]
						Acetylen	Ethan	Butene	Propan	Ethylen	Wasserstoff						
						10036	90	9	10007	300544	14100	665200					
20	23	21	21	21	21	6607	2896	329	10153	301166	7865	670982	21,4	34,2	-0,5	81,8	18,7
25	28	26	26	26	26	6002	3674	355	10192	300994	6482	672301	26,4	40,2	-6,0	88,8	17,2
30	34	31	31	31	30	5687	4621	386	10203	300361	5220	673522	31,4	43,3	-21,5	104,2	17,3
35	39	36	36	35	35	5215	5112	420	10215	300342	4257	674438	36,2	48,0	-21,2	104,2	17,0
40	44	41	41	40	40	4669	5357	459	10224	300643	3466	675181	41,2	53,5	-14,9	98,1	16,8
45	49	46	45	45	45	4137	5560	496	10227	300973	2730	675878	46,0	58,8	-9,2	92,7	16,5
50	55	52	51	51	51	3712	5673	527	10240	301285	2194	676370	52,0	63,0	-4,7	88,3	16,4
55	59	56	55	55	55	3314	5752	559	10239	301603	1716	676817	56,0	67,0	-0,6	84,2	16,4
60	64	61	60	60	60	3029	5829	580	10236	301812	1354	677160	61,0	69,8	1,8	81,9	16,3
65	69	66	65	65	65	2776	5844	600	10232	302049	1085	677413	66,0	72,3	4,5	79,3	16,3
70	74	71	70	70	69	2546	5854	616	10224	302269	846	677644	70,8	74,6	6,8	77,0	16,2
75	79	76	75	75	74	2327	5848	630	10226	302494	634	677841	75,8	76,8	9,2	74,7	16,1
80	84	81	80	80	80	2140	5823	642	10217	302707	471	678000	81,0	78,7	11,4	72,6	16,0
85	89	86	85	85	84	1984	5814	657	10227	302872	325	678121	85,8	80,2	12,8	71,1	16,1
90	93	91	90	90	89	1844	5795	675	10253	303031	203	678199	90,6	81,6	14,1	69,6	16,3
95	98	96	95	95	94	1696	5771	689	10269	303203	79	678294	95,6	83,1	15,6	68,1	16,3

Tabelle 8-32: Messreihe 31

Katalysatorvolumen [ml] 15						Gasstrom [l/h] 45				Druck [bar] 15		Argon [ppmv]	\bar{T} [°C]	X_A [%]	S [%]	S_{Ea} [%]	S_B [%]
T_{Therm} [°C]	T_4 [°C]	T_5 [°C]	T_6 [°C]	T_7 [°C]	T_8 [°C]	Messwerte [ppmv]				berechnete Werte [ppmv]							
						Acetylen	Ethan	Butene	Propan	Ethylen	Wasserstoff						
						10146	57	12	10054	300920	20100	658680					
20	24	26	27	26	24	253	8289	692	10279	302581	1975	675931	25,4	97,5	3,0	83,2	13,8
25	31	33	32	30	28	111	9513	691	10286	301499	609	677291	30,8	98,9	-7,8	94,2	13,5
30	39	39	36	34	32	68	9983	692	10300	301072	96	677789	36,0	99,3	-12,0	98,5	13,5
35	45	44	41	38	37	51	10221	701	10309	300851	0	677867	41,0	99,5	-14,3	100,7	13,7
40	51	48	45	43	41	49	10289	711	10318	300785	0	677847	45,6	99,5	-15,2	101,3	13,9
45	57	53	49	47	46	51	10292	717	10326	300780	0	677834	50,4	99,5	-15,4	101,4	14,0
50	63	57	53	52	50	62	10303	718	10332	300759	0	677827	55,0	99,4	-15,6	101,6	14,0
55	69	62	58	57	56	78	10319	712	10311	300727	0	677854	60,4	99,2	-15,8	101,9	13,9
60	74	67	63	61	60	99	10339	707	10303	300684	0	677867	65,0	99,0	-16,2	102,3	13,8
65	79	71	67	66	65	134	10374	697	10304	300616	0	677876	69,6	98,7	-16,7	103,0	13,7
70	84	76	72	71	70	198	10437	699	10315	300488	0	677863	74,6	98,0	-18,2	104,3	13,8
75	89	81	77	76	75	179	10419	683	10298	300525	0	677895	79,6	98,2	-17,4	104,0	13,5
80	94	85	81	80	79	209	10449	675	10295	300465	0	677907	83,8	97,9	-17,9	104,6	13,3
85	98	90	86	85	84	244	10484	664	10295	300396	0	677918	88,6	97,6	-18,5	105,3	13,2
90	104	95	92	91	90	275	10516	646	10286	300332	0	677945	94,4	97,3	-18,8	105,9	12,8
95	109	100	96	96	94	302	10542	636	10308	300279	0	677933	99,0	97,0	-19,2	106,5	12,7

Tabelle 8-33: Messreihe 34

Katalysatorvolumen [ml] 12						Gasstrom [l/h] 45				Druck [bar] 15							
T_{Therm} [°C]	T_4 [°C]	T_5 [°C]	T_6 [°C]	T_7 [°C]	T_8 [°C]	Messwerte [ppmv]				berechnete Werte [ppmv]		Argon [ppmv]	\bar{T} [°C]	X_A [%]	S [%]	S_{Ea} [%]	S_B [%]
						Acetylen	Ethan	Butene	Propan	Ethylen	Wasserstoff						
						10146	57	12	10054	300920	20100	658680					
20	24	26	27	26	23	917	6231	676	10278	303976	4696	673226	25,2	91,0	18,7	66,9	14,4
25	31	34	32	30	27	422	8242	702	10278	302459	2190	675707	30,8	95,8	1,6	84,2	14,2
30	38	40	37	34	32	216	9321	708	10289	301586	905	676974	36,2	97,9	-7,3	93,3	14,0
35	45	44	40	38	36	122	9814	715	10302	301187	319	677542	40,6	98,8	-11,4	97,3	14,0
40	51	49	45	43	41	85	10096	721	10319	300943	0	677836	45,8	99,2	-13,9	99,8	14,1
45	57	53	49	47	46	66	10249	725	10323	300808	0	677829	50,4	99,4	-15,3	101,1	14,1
50	63	58	53	52	51	66	10306	722	10334	300751	0	677821	55,4	99,3	-15,8	101,7	14,1
55	68	62	58	56	55	72	10313	717	10341	300738	0	677819	59,8	99,3	-15,8	101,8	14,0
60	74	67	63	61	60	91	10332	711	10331	300700	0	677835	65,0	99,1	-16,1	102,2	13,9
65	79	71	67	66	65	131	10371	701	10310	300622	0	677866	69,6	98,7	-16,7	103,0	13,8
70	84	76	72	71	70	179	10419	694	10314	300524	0	677869	74,6	98,2	-17,7	104,0	13,7
75	89	80	77	76	75	231	10471	683	10292	300420	0	677901	79,4	97,7	-18,6	105,0	13,5
80	94	85	82	81	80	279	10519	676	10296	300325	0	677905	82,4	97,3	-19,5	106,0	13,5
85	99	90	87	86	85	321	10561	668	10294	300242	0	677915	89,4	96,8	-20,3	106,9	13,4
90	104	95	91	90	89	357	10532	671	10289	300234	0	677917	93,8	96,5	-20,5	107,0	13,5
95	109	100	96	96	94	418	10544	675	10291	300161	0	677911	99,0	95,9	-21,4	107,8	13,6

Tabelle 8-34: Messreihe 37

Katalysatorvolumen [ml]						9				Gasstrom [l/h]				45		Druck [bar]		15							
T_{Therm} [°C]	T_4 [°C]	T_5 [°C]	T_6 [°C]	T_7 [°C]	T_8 [°C]	Messwerte [ppmv]				berechnete Werte [ppmv]		Argon [ppmv]	\bar{T} [°C]	X_A [%]	S [%]	S_{Ea} [%]	S_B [%]								
						Acetylen	Ethan	Butene	Propan	Ethylen	Wasserstoff														
						10146	57	12	10054	300920	20100	658680													
20	25	26	25	22	21	2781	3198	580	10251	305144	9594	668452	23,8	72,6	41,9	42,6	15,4								
25	31	33	31	27	26	1438	5720	646	10279	303965	5729	672223	29,6	85,8	20,4	65,0	14,6								
30	38	39	35	32	31	919	7432	672	10298	302773	3498	674409	35,0	90,9	5,8	79,9	14,3								
35	45	44	40	37	36	610	8532	689	10310	301982	2088	675789	40,4	94,0	-3,1	88,9	14,2								
40	51	48	44	42	41	451	9252	703	10323	301421	1209	676642	45,2	95,6	-9,1	94,8	14,2								
45	57	53	49	46	46	346	9755	713	10322	301022	602	677239	50,2	96,6	-13,3	99,0	14,3								
50	63	58	53	51	51	290	10124	711	10331	300709	176	677660	55,2	97,1	-16,3	102,1	14,2								
55	69	62	58	56	55	280	10306	707	10326	300537	0	677844	60,0	97,2	-18,0	103,9	14,1								
60	74	67	63	61	60	286	10442	700	10323	300395	0	677854	65,0	97,2	-19,3	105,3	14,0								
65	79	71	67	66	65	312	10527	692	10327	300285	0	677858	69,6	96,9	-20,3	106,5	13,8								
70	84	76	72	71	70	359	10593	683	10328	300171	0	677865	74,6	96,5	-21,4	107,6	13,7								
75	89	81	77	76	75	408	10646	676	10323	300070	0	677878	79,6	96,0	-22,4	108,7	13,6								
80	94	85	82	81	80	425	10665	665	10324	300033	0	677887	84,4	95,8	-22,6	109,1	13,4								
85	99	90	86	86	85	464	10704	660	10334	299955	0	677883	89,2	95,4	-23,3	110,0	13,4								
90	104	95	91	91	89	492	10732	651	10335	299899	0	677890	94,0	95,1	-23,8	110,6	13,2								
95	109	100	96	96	94	510	10750	645	10338	299864	0	677894	99,0	95,0	-24,1	111,0	13,1								

Tabelle 8-35: Messreihe 40

Katalysatorvolumen [ml] 6						Gasstrom [l/h] 45				Druck [bar] 15							
T_{Therm} [°C]	T_4 [°C]	T_5 [°C]	T_6 [°C]	T_7 [°C]	T_8 [°C]	Messwerte [ppmv]				berechnete Werte [ppmv]		Argon [ppmv]	\bar{T} [°C]	X_A [%]	S [%]	S_{Ea} [%]	S_B [%]
						Acetylen	Ethan	Butene	Propan	Ethylen	Wasserstoff						
						10146	57	12	10054	300920	20100	658680					
20	24	25	22	21	21	5567	1053	423	10186	304503	14524	663744	22,6	45,1	60,3	21,8	17,9
25	31	32	28	26	26	3313	2684	554	10233	305126	10639	667451	28,6	67,3	45,7	38,4	15,9
30	38	38	33	31	31	2164	4804	608	10268	304155	7371	670629	34,2	78,7	25,6	59,5	14,9
35	45	43	38	36	36	1569	6398	643	10295	303156	5181	672758	39,6	84,5	11,4	73,9	14,7
40	51	48	42	41	41	1211	7628	664	10311	302283	3594	674308	44,6	88,1	0,7	84,7	14,6
45	57	52	47	46	46	920	8554	674	10320	301650	2377	675505	49,6	90,9	-6,5	92,1	14,4
50	63	57	52	51	50	725	9123	679	10331	301276	1613	676253	54,6	92,9	-10,4	96,2	14,2
55	68	62	57	56	55	622	9627	681	10338	300875	1006	676852	59,6	93,9	-14,5	100,5	14,0
60	74	66	62	61	60	545	9981	682	10341	300597	576	677278	64,6	94,6	-17,3	103,4	14,0
65	79	71	67	66	65	500	10223	682	10344	300400	287	677564	69,6	95,1	-19,3	105,4	13,9
70	84	76	72	71	70	475	10357	677	10327	300291	129	677745	74,6	95,3	-20,2	106,5	13,7
75	89	81	77	76	75	473	10479	672	10327	300172	5	677873	79,6	95,3	-21,4	107,7	13,6
80	94	85	82	81	80	479	10566	666	10326	300078	0	677885	84,4	95,3	-22,2	108,7	13,5
85	99	90	86	86	85	474	10624	659	10322	300024	0	677896	89,2	95,3	-22,6	109,3	13,4
90	104	95	91	91	90	478	10696	653	10320	299949	0	677903	94,2	95,3	-23,3	110,0	13,3
95	109	100	96	96	95	486	10725	646	10312	299912	0	677919	99,2	95,2	-23,6	110,4	13,1

Tabelle 8-36: Messreihe 43

Katalysatorvolumen [ml] 3						Gasstrom [l/h] 45				Druck [bar] 15							
T_{Therm} [°C]	T_4 [°C]	T_5 [°C]	T_6 [°C]	T_7 [°C]	T_8 [°C]	Messwerte [ppmv]				berechnete Werte [ppmv]		Argon [ppmv]	\bar{T} [°C]	X_A [%]	S [%]	S_{Ea} [%]	S_B [%]
						Acetylen	Ethan	Butene	Propan	Ethylen	Wasserstoff						
						10146	57	12	10054	300920	20100	658680					
20	24	21	21	21	21	9058	690	191	10114	301375	18378	660194	21,6	10,7	8,9	58,2	33,0
25	30	27	26	25	25	7929	1374	275	10120	301820	16566	661916	26,6	21,9	16,9	59,4	23,7
30	37	32	31	30	30	6486	2202	373	10136	302435	14294	664074	32,0	36,1	21,7	58,6	19,7
35	44	38	36	36	36	5113	3356	457	10141	302654	11767	666511	38,0	49,6	16,8	65,5	17,7
40	51	43	41	41	41	4162	4584	517	10170	302377	9589	668600	43,4	59,0	7,5	75,6	16,9
45	57	48	46	46	46	3408	5835	562	10198	301880	7583	670533	48,6	66,4	-2,1	85,7	16,3
50	63	53	51	51	50	2822	6996	585	10216	301305	5836	672239	53,6	72,2	-10,4	94,7	15,7
55	69	59	56	56	55	2449	7946	591	10246	300728	4514	673526	59,0	75,9	-17,5	102,5	15,1
60	74	64	61	61	60	2203	8641	596	10261	300280	3572	674448	64,0	78,3	-22,8	108,1	14,7
65	79	69	66	66	65	2012	9183	601	10285	299928	2840	675151	69,0	80,2	-26,7	112,2	14,5
70	84	74	71	71	70	1860	9594	601	10297	299669	2277	675702	74,0	81,7	-29,3	115,1	14,2
75	90	79	76	76	75	1731	9919	599	10295	299473	1823	676159	79,2	82,9	-31,1	117,2	13,9
80	95	84	81	81	80	1622	10177	599	10302	299324	1456	676520	84,2	84,0	-32,5	118,7	13,8
85	100	89	86	86	85	1519	10368	598	10302	299236	1162	676816	89,2	85,0	-33,1	119,5	13,6
90	105	94	91	91	90	1429	10493	598	10292	299201	947	677041	94,2	85,9	-33,2	119,7	13,4
95	110	99	96	96	95	1344	10634	598	10275	299145	721	677283	99,2	86,8	-33,5	120,2	13,3

Tabelle 8-37: Messreihe 32

Katalysatorvolumen [ml] 15						Gasstrom [l/h] 75				Druck [bar] 40							
T_{Therm} [°C]	T_4 [°C]	T_5 [°C]	T_6 [°C]	T_7 [°C]	T_8 [°C]	Messwerte [ppmv]				berechnete Werte [ppmv]		Argon [ppmv]	\bar{T} [°C]	X_A [%]	S [%]	S_{Ea} [%]	S_B [%]
						Acetylen	Ethan	Butene	Propan	Ethylen	Wasserstoff						
						10146	57	12	10054	300920	20100	658680					
20	29	30	29	27	26	2685	6452	623	10262	301987	6244	671747	28,2	73,5	-2,1	85,7	16,4
25	37	36	34	32	30	1679	8408	663	10301	301036	3282	674630	33,8	83,4	-14,0	98,6	15,4
30	43	41	38	36	34	1093	9548	696	10307	300482	1555	676319	38,4	89,2	-19,9	104,8	15,1
35	50	46	43	40	38	734	10001	709	10327	300388	743	677098	43,4	92,8	-20,5	105,6	14,8
40	56	51	47	44	42	537	10253	712	10325	300333	295	677545	48,0	94,7	-20,7	106,1	14,6
45	62	56	51	49	47	439	10406	718	10327	300279	43	677789	53,0	95,7	-21,1	106,6	14,5
50	67	61	56	53	52	413	10464	718	10331	300246	0	677828	57,8	95,9	-21,4	106,9	14,5
55	73	66	60	58	56	455	10615	722	10335	300053	0	677820	62,6	95,5	-23,6	108,9	14,7
60	78	70	65	62	61	508	10735	722	10341	299880	0	677814	67,2	95,0	-25,5	110,8	14,7
65	83	74	69	67	66	591	10825	720	10351	299707	0	677806	71,8	94,2	-27,5	112,7	14,8
70	88	79	74	72	71	680	10920	718	10361	299523	0	677798	76,8	93,3	-29,7	114,7	14,9
75	93	84	78	77	75	763	11004	717	10365	299356	0	677796	81,4	92,5	-31,7	116,7	15,0
80	98	88	83	81	80	838	11079	717	10366	299207	0	677794	86,0	91,7	-33,5	118,4	15,2
85	104	93	88	86	85	895	11136	714	10352	299091	0	677811	91,2	91,2	-34,9	119,8	15,2
90	109	98	93	91	90	943	11184	712	10348	298997	0	677816	96,2	90,7	-36,1	120,9	15,2
95	114	103	98	96	95	979	11220	711	10342	298923	0	677824	101,2	90,3	-37,0	121,8	15,3

Tabelle 8-38: Messreihe 35

Katalysatorvolumen [ml] 12						Gasstrom [l/h] 75				Druck [bar] 40							
T_{Therm} [°C]	T_4 [°C]	T_5 [°C]	T_6 [°C]	T_7 [°C]	T_8 [°C]	Messwerte [ppmv]				berechnete Werte [ppmv]		Argon [ppmv]	\bar{T} [°C]	X_A [%]	S [%]	S_{Ea} [%]	S_B [%]
						Acetylen	Ethan	Butene	Propan	Ethylen	Wasserstoff						
						10146	57	12	10054	300920	20100	658680					
20	25	29	30	27	23	3708	5071	576	10268	302345	8648	669385	26,8	63,5	4,6	77,9	17,5
25	37	37	34	31	27	2627	7780	627	10308	300716	4857	673084	33,2	74,1	-19,1	102,7	16,4
30	44	42	38	35	32	1831	9050	670	10331	300242	2791	675084	38,2	82,0	-24,0	108,1	15,8
35	50	47	42	39	37	1289	9745	698	10337	300090	1555	676287	43,0	87,3	-24,9	109,4	15,5
40	56	51	46	44	41	988	10063	708	10341	300072	936	676891	47,6	90,3	-24,5	109,3	15,2
45	62	56	51	48	46	757	10294	714	10342	300073	474	677347	52,6	92,5	-24,0	109,0	14,9
50	68	61	55	53	51	725	10499	718	10347	299899	237	677575	57,6	92,9	-25,8	110,8	15,0
55	73	65	60	58	56	748	10675	720	10350	299699	84	677723	62,4	92,6	-28,0	113,0	15,1
60	78	70	65	62	61	807	10822	721	10358	299494	0	677798	67,2	92,1	-30,5	115,3	15,2
65	84	74	69	67	66	856	10969	725	10362	299297	0	677790	72,0	91,6	-32,8	117,5	15,3
70	89	79	74	72	71	903	11132	725	10363	299088	0	677788	77,0	91,1	-35,3	119,8	15,4
75	94	84	78	77	75	956	11196	728	10367	298972	0	677782	81,6	90,6	-36,8	121,2	15,6
80	99	89	83	82	80	996	11236	733	10371	298891	0	677773	86,6	90,2	-37,9	122,2	15,8
85	104	93	88	87	85	1034	11275	735	10369	298814	0	677774	91,4	89,8	-39,0	123,1	15,9
90	109	98	93	91	90	1055	11297	736	10373	298772	0	677768	96,2	89,6	-39,6	123,6	15,9
95	114	102	98	96	95	1067	11309	739	10374	298747	0	677764	101,0	89,5	-39,9	123,9	16,0

Tabelle 8-39: Messreihe 38

Katalysatorvolumen [ml] 9						Gasstrom [l/h] 75				Druck [bar] 40							
T_{Therm} [°C]	T_4 [°C]	T_5 [°C]	T_6 [°C]	T_7 [°C]	T_8 [°C]	Messwerte [ppmv]				berechnete Werte [ppmv]		Argon [ppmv]	\bar{T} [°C]	X_A [%]	S [%]	S_{Ea} [%]	S_B [%]
						Acetylen	Ethan	Butene	Propan	Ethylen	Wasserstoff						
						10146	57	12	10054	300920	20100	658680					
20	29	29	26	22	21	5013	4149	472	10250	301962	10874	667281	25,4	50,6	2,4	79,7	17,9
25	36	36	32	28	26	4005	6316	529	10283	300803	7700	670365	31,6	60,5	-18,7	101,9	16,8
30	43	41	37	33	31	3072	7651	585	10296	300400	5431	672564	37,0	69,7	-23,6	107,4	16,2
35	50	46	41	37	36	2207	8780	633	10323	300135	3437	674484	42,0	78,2	-25,5	109,9	15,7
40	56	51	46	42	41	1688	9449	661	10328	299987	2249	675639	47,2	83,4	-26,4	111,0	15,3
45	61	56	50	47	46	1306	9912	678	10340	299904	1405	676454	52,0	87,1	-26,6	111,5	15,1
50	67	61	55	52	51	1185	10209	685	10338	299729	987	676867	57,2	88,3	-28,3	113,3	15,0
55	73	65	60	57	56	1149	10473	687	10333	299502	686	677171	62,2	88,7	-30,8	115,8	15,0
60	78	69	64	62	61	1139	10718	689	10334	299266	432	677422	66,8	88,8	-33,4	118,4	15,0
65	84	75	69	67	66	1154	10883	695	10339	299086	282	677561	72,2	88,6	-35,6	120,4	15,2
70	89	79	74	71	70	1174	11024	699	10343	298925	160	677675	76,6	88,4	-37,5	122,2	15,3
75	94	84	79	77	75	1193	11177	707	10355	298753	27	677788	81,8	88,2	-39,7	124,2	15,5
80	99	89	83	81	80	1200	11280	715	10358	298643	0	677803	86,4	88,2	-41,2	125,4	15,7
85	104	94	88	86	85	1201	11380	722	10362	298541	0	677794	91,4	88,2	-42,5	126,6	15,9
90	109	98	93	91	90	1201	11429	728	10368	298494	0	677782	96,2	88,2	-43,1	127,1	16,0
95	114	103	98	96	95	1168	11409	735	10366	298546	0	677776	101,2	88,5	-42,5	126,4	16,1

Tabelle 8-40: Messreihe 41

Katalysatorvolumen [ml] 6						Gasstrom [l/h] 75				Druck [bar] 40							
T_{Therm} [°C]	T_4 [°C]	T_5 [°C]	T_6 [°C]	T_7 [°C]	T_8 [°C]	Messwerte [ppmv]				berechnete Werte [ppmv]		Argon [ppmv]	\bar{T} [°C]	X_A [%]	S [%]	S_{Ea} [%]	S_B [%]
						Acetylen	Ethan	Butene	Propan	Ethylen	Wasserstoff						
						10146	57	12	10054	300920	20100	658680					
20	24	27	23	21	21	7328	2594	328	10176	301202	14744	663629	23,2	27,8	-12,4	90,0	22,4
25	36	34	28	26	26	5586	4562	426	10228	300976	11035	667188	30,0	45,0	-16,9	98,8	18,2
30	43	40	33	31	31	4446	6000	493	10252	300677	8456	669676	35,6	56,2	-21,1	104,3	16,9
35	49	45	38	36	36	3513	7290	553	10272	300320	6233	671819	40,8	65,4	-25,4	109,0	16,3
40	56	50	43	41	41	2634	8388	593	10288	300101	4256	673740	46,2	74,0	-26,4	110,9	15,5
45	61	55	48	46	45	2137	8965	626	10313	300021	3183	674756	51,0	78,9	-26,6	111,2	15,3
50	67	60	53	51	51	1799	9573	643	10332	299751	2237	675665	56,4	82,3	-29,1	114,0	15,1
55	72	64	58	56	55	1638	10017	655	10342	299468	1632	676248	61,0	83,9	-32,2	117,1	15,1
60	78	69	63	61	60	1558	10377	663	10347	299188	1192	676674	66,2	84,6	-35,3	120,2	15,2
65	83	74	68	66	65	1513	10641	672	10354	298970	882	676969	71,2	85,1	-37,9	122,6	15,3
70	88	78	73	71	70	1482	10858	681	10359	298783	635	677202	76,0	85,4	-40,1	124,7	15,4
75	94	83	78	76	75	1467	11026	688	10359	298630	452	677377	81,2	85,5	-42,0	126,4	15,6
80	99	88	82	81	80	1452	11171	698	10366	298500	292	677521	86,0	85,7	-43,6	127,8	15,8
85	104	93	87	86	85	1430	11269	706	10364	298424	171	677636	91,0	85,9	-44,6	128,6	15,9
90	109	97	92	91	90	1409	11389	714	10371	298325	31	677761	95,8	86,1	-45,8	129,7	16,1
95	114	102	97	96	95	1380	11455	722	10371	298289	0	677784	100,8	86,4	-46,2	130,0	16,2

Tabelle 8-41: Messreihe 44

Katalysatorvolumen [ml]						3				Gasstrom [l/h]				75		Druck [bar]		40							
T_{Therm} [°C]	T_4 [°C]	T_5 [°C]	T_6 [°C]	T_7 [°C]	T_8 [°C]	Messwerte [ppmv]				berechnete Werte [ppmv]		Argon [ppmv]	\bar{T} [°C]	X_A [%]	S [%]	S_{Ea} [%]	S_B [%]								
						Acetylen	Ethan	Butene	Propan	Ethylen	Wasserstoff														
						10146	57	12	10054	300920	20100	658680													
20	27	23	21	21	21	8934	1475	214	10153	300714	17469	661040	22,6	12,0	-50,3	116,9	33,4								
25	36	28	26	26	26	7881	2728	283	10183	300514	15163	663248	28,4	22,3	-41,8	117,9	23,9								
30	42	33	31	30	30	7036	3889	341	10205	300198	13158	665173	33,2	30,7	-44,4	123,2	21,2								
35	49	39	38	36	35	6104	5102	403	10213	299918	11012	667248	39,4	39,8	-44,2	124,8	19,4								
40	55	44	41	40	40	5267	6306	449	10229	299551	8972	669227	44,0	48,1	-46,0	128,1	17,9								
45	60	49	46	45	44	4705	7057	474	10232	299361	7658	670513	48,8	53,6	-45,6	128,6	17,0								
50	65	53	50	49	49	4369	7867	493	10246	298888	6513	671625	53,2	56,9	-51,8	135,2	16,7								
55	71	58	55	54	54	4151	8573	509	10266	298399	5588	672514	58,4	59,1	-58,6	142,0	16,6								
60	76	63	60	59	58	4101	8935	513	10266	298087	5176	672922	63,2	59,6	-63,4	146,9	16,6								
65	81	68	64	64	63	3861	9552	530	10292	297710	4319	673735	68,0	61,9	-67,6	151,1	16,5								
70	86	73	69	68	67	3636	10086	551	10309	297401	3560	674457	72,6	64,2	-70,6	154,1	16,6								
75	91	77	74	73	72	3478	10409	566	10316	297236	3080	674915	77,4	65,7	-71,9	155,2	16,6								
80	96	82	79	78	77	3327	10650	579	10319	297146	2688	675291	82,4	67,2	-72,0	155,3	16,6								
85	101	87	83	82	81	3181	10842	594	10326	297100	2350	675607	86,8	68,6	-71,5	154,8	16,7								
90	106	92	88	87	86	3030	11003	606	10330	297090	2037	675903	91,8	70,1	-70,5	153,8	16,7								
95	110	96	93	92	91	2879	11094	617	10330	297150	1796	676134	96,4	71,6	-68,5	151,9	16,6								

Tabelle 8-42: Messreihe 33

Katalysatorvolumen [ml] 15						Gasstrom [l/h] 15				Druck [bar] 27,5							
T_{Therm}	T_4	T_5	T_6	T_7	T_8	Messwerte [ppmv]				berechnete Werte [ppmv]		Argon	\bar{T}	X_A	S	S_{Ea}	S_B
[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	Acetylen	Ethan	Butene	Propan	Ethylen	Wasserstoff	[ppmv]	[°C]	[%]	[%]	[%]	[%]
						10146	57	12	10054	300920	20100	658680					
20	25	24	22	21	21	17	10264	715	10253	300842	0	677908	22,6	99,8	-14,7	100,8	13,9
25	30	29	27	26	26	26	10274	714	10232	300823	0	677931	27,6	99,7	-14,8	101,0	13,9
30	35	33	32	31	31	36	10284	717	10242	300803	0	677918	32,4	99,6	-15,1	101,2	14,0
35	41	38	36	36	36	52	10299	718	10226	300772	0	677933	37,4	99,5	-15,4	101,5	14,0
40	45	43	41	41	40	69	10317	716	10238	300738	0	677923	42,0	99,3	-15,8	101,8	14,0
45	51	48	46	46	45	81	10329	713	10227	300714	0	677937	47,2	99,2	-16,0	102,0	13,9
50	56	52	51	51	50	115	10362	708	10233	300646	0	677936	52,0	98,9	-16,6	102,7	13,9
55	60	57	56	56	55	104	10352	702	10234	300668	0	677941	56,8	99,0	-16,2	102,5	13,7
60	65	62	61	60	60	211	10458	704	10256	300454	0	677917	61,6	97,9	-18,6	104,7	13,9
65	70	67	65	65	65	226	10474	703	10265	300423	0	677909	66,4	97,8	-18,9	105,0	13,9
70	75	72	71	70	70	211	10459	709	10233	300453	0	677935	71,6	97,9	-18,7	104,7	14,0
75	80	77	75	75	74	217	10464	711	10237	300442	0	677929	76,2	97,9	-18,9	104,8	14,1
80	85	81	80	80	79	231	10477	712	10230	300415	0	677935	81,0	97,7	-19,2	105,1	14,1
85	90	86	85	85	84	244	10491	711	10229	300388	0	677936	86,0	97,6	-19,5	105,4	14,1
90	95	91	90	90	89	269	10515	708	10227	300339	0	677942	91,0	97,3	-20,0	105,9	14,1
95	99	96	95	95	94	281	10527	704	10232	300315	0	677941	95,8	97,2	-20,2	106,1	14,0

Tabelle 8-43: Messreihe 36

Katalysatorvolumen [ml] 12						Gasstrom [l/h] 15				Druck [bar] 27,5							
T_{Therm}	T_4	T_5	T_6	T_7	T_8	Messwerte [ppmv]				berechnete Werte [ppmv]		Argon	\bar{T}	X_A	S	S_{Ea}	S_B
[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	Acetylen	Ethan	Butene	Propan	Ethylen	Wasserstoff	[ppmv]	[°C]	[%]	[%]	[%]	[%]
						10146	57	12	10054	300920	20100	658680					
20	25	24	23	22	21	28	10274	748	10258	300821	0	677871	23,0	99,7	-15,5	101,0	14,5
25	31	29	27	26	26	32	10278	745	10239	300814	0	677894	27,8	99,7	-15,5	101,0	14,5
30	36	33	32	31	31	23	10269	747	10243	300830	0	677887	32,6	99,8	-15,4	100,9	14,5
35	41	39	37	36	36	19	10265	751	10247	300839	0	677879	37,8	99,8	-15,4	100,8	14,6
40	45	43	42	41	41	25	10271	745	10245	300827	0	677887	42,4	99,8	-15,4	100,9	14,5
45	51	48	46	46	46	35	10281	741	10261	300808	0	677875	47,4	99,7	-15,5	101,1	14,4
50	56	52	51	51	50	55	10301	736	10259	300768	0	677882	52,0	99,5	-15,9	101,5	14,4
55	61	57	56	56	56	86	10333	734	10271	300704	0	677872	57,2	99,2	-16,5	102,1	14,4
60	60	66	62	61	61	141	10388	731	10276	300594	0	677870	62,0	98,6	-17,6	103,3	14,4
65	65	71	67	66	66	221	10468	728	10281	300434	0	677868	67,0	97,8	-19,3	104,9	14,4
70	75	72	71	71	70	240	10487	733	10282	300396	0	677861	71,8	97,6	-19,9	105,3	14,6
75	80	77	76	76	75	267	10514	736	10282	300342	0	677860	76,8	97,4	-20,5	105,8	14,7
80	85	82	81	80	80	303	10549	736	10267	300271	0	677874	81,6	97,0	-21,3	106,6	14,7
85	90	87	86	85	85	327	10573	736	10253	300223	0	677888	86,6	96,8	-21,8	107,1	14,8
90	95	92	91	90	90	336	10582	747	10254	300205	0	677876	91,6	96,7	-22,3	107,3	15,0
95	100	97	96	95	95	316	10562	754	10261	300246	0	677862	96,6	96,9	-22,0	106,9	15,1

Tabelle 8-44: Messreihe 39

Katalysatorvolumen [ml]						9				Gasstrom [l/h]				15		Druck [bar]		27,5							
T_{Therm} [°C]	T_4 [°C]	T_5 [°C]	T_6 [°C]	T_7 [°C]	T_8 [°C]	Messwerte [ppmv]				berechnete Werte [ppmv]		Argon [ppmv]	\bar{T} [°C]	X_A [%]	S [%]	S_{Ea} [%]	S_B [%]								
						Acetylen	Ethan	Butene	Propan	Ethylen	Wasserstoff														
						10146	57	12	10054	300920	20100	658680													
20	25	24	22	21	21	338	10569	727	10282	300216	0	677868	22,6	96,7	-21,8	107,2	14,6								
25	30	28	27	26	26	231	10473	730	10280	300419	0	677867	27,4	97,7	-19,5	105,0	14,5								
30	35	33	31	31	30	224	10469	732	10260	300430	0	677885	32,0	97,8	-19,4	104,9	14,5								
35	41	38	36	36	35	213	10458	737	10266	300452	0	677873	37,2	97,9	-19,3	104,7	14,6								
40	46	43	41	41	40	207	10453	735	10262	300463	0	677879	42,2	98,0	-19,2	104,6	14,6								
45	51	47	46	46	45	220	10466	732	10258	300437	0	677887	47,0	97,8	-19,4	104,9	14,5								
50	56	53	51	50	50	250	10496	732	10251	300377	0	677894	52,0	97,5	-20,0	105,5	14,6								
55	60	57	56	55	55	282	10528	726	10259	300313	0	677892	56,6	97,2	-20,6	106,2	14,5								
60	65	62	61	61	60	329	10575	720	10256	300220	0	677901	61,8	96,8	-21,6	107,1	14,4								
65	70	66	66	65	65	381	10628	719	10268	300114	0	677890	66,4	96,2	-22,7	108,3	14,5								
70	75	72	71	71	70	435	10682	715	10271	300006	0	677891	71,8	95,7	-23,9	109,4	14,5								
75	80	77	76	75	75	469	10716	715	10265	299938	0	677896	76,6	95,4	-24,7	110,1	14,5								
80	85	82	81	80	79	444	10690	727	10273	299990	0	677877	81,4	95,6	-24,3	109,6	14,7								
85	90	87	86	85	84	445	10691	731	10266	299986	0	677880	86,4	95,6	-24,5	109,6	14,8								
90	95	92	90	90	89	431	10678	740	10280	300014	0	677856	91,2	95,7	-24,3	109,3	15,0								
95	100	97	95	95	94	406	10653	747	10275	300065	0	677855	96,2	96,0	-23,9	108,8	15,1								

Tabelle 8-45: Messreihe 42

Katalysatorvolumen [ml] 6						Gasstrom [l/h] 15				Druck [bar] 27,5							
T_{Therm} [°C]	T_4 [°C]	T_5 [°C]	T_6 [°C]	T_7 [°C]	T_8 [°C]	Messwerte [ppmv]				berechnete Werte [ppmv]		Argon [ppmv]	\bar{T} [°C]	X_A [%]	S [%]	S_{Ea} [%]	S_B [%]
						Acetylen	Ethan	Butene	Propan	Ethylen	Wasserstoff						
						10146	57	12	10054	300920	20100	658680					
20	25	24	21	21	21	1013	8519	679	10247	301591	2504	675447	22,4	90,0	-7,3	92,6	14,6
25	30	28	26	26	26	800	9497	685	10250	300826	1314	676627	27,2	92,1	-15,4	101,0	14,4
30	35	33	31	31	31	569	10097	698	10256	300457	483	677440	32,2	94,4	-19,1	104,8	14,3
35	41	38	36	36	36	406	10477	711	10266	300240	0	677899	37,4	96,0	-21,3	107,0	14,4
40	46	43	41	41	40	298	10539	717	10272	300287	0	677887	42,2	97,1	-20,7	106,4	14,3
45	51	48	46	46	45	227	10470	721	10268	300427	0	677888	47,2	97,8	-19,3	105,0	14,3
50	56	52	51	51	50	195	10439	725	10273	300489	0	677879	52,0	98,1	-18,7	104,3	14,3
55	61	57	56	56	55	180	10425	727	10274	300518	0	677876	57,0	98,2	-18,4	104,0	14,4
60	65	62	61	61	60	183	10429	727	10275	300511	0	677874	61,8	98,2	-18,5	104,1	14,4
65	70	67	66	65	64	211	10456	726	10262	300456	0	677889	66,4	97,9	-19,0	104,7	14,4
70	75	72	71	71	70	266	10512	722	10256	300344	0	677899	71,8	97,4	-20,2	105,8	14,4
75	80	77	76	75	75	304	10550	723	10259	300269	0	677895	76,6	97,0	-21,1	106,6	14,5
80	85	82	81	80	80	316	10562	731	10275	300245	0	677871	81,6	96,9	-21,5	106,9	14,6
85	90	87	86	86	85	297	10542	740	10270	300284	0	677867	86,8	97,1	-21,2	106,5	14,8
90	95	92	91	91	90	294	10540	748	10271	300289	0	677859	91,8	97,1	-21,3	106,4	14,9
95	100	97	96	95	95	284	10530	757	10275	300309	0	677845	96,6	97,2	-21,3	106,2	15,1

Tabelle 8-46: Messreihe 45

Katalysatorvolumen [ml] 3						Gasstrom [l/h] 15				Druck [bar] 27,5							
T_{Therm} [°C]	T_4 [°C]	T_5 [°C]	T_6 [°C]	T_7 [°C]	T_8 [°C]	Messwerte [ppmv]				berechnete Werte [ppmv]		Argon [ppmv]	\bar{T} [°C]	X_A [%]	S [%]	S_{Ea} [%]	S_B [%]
						Acetylen	Ethan	Butene	Propan	Ethylen	Wasserstoff						
						10146	57	12	10054	300920	20100	658680					
20	26	22	21	21	21	4744	5959	470	10156	300420	8795	669456	22,2	53,2	-26,2	109,3	16,9
25	31	27	26	26	26	3904	7638	509	10149	299581	6276	671943	27,2	61,5	-37,4	121,4	15,9
30	36	32	31	31	31	3330	8457	551	10163	299336	4883	673279	32,2	67,2	-39,1	123,2	15,8
35	40	36	36	35	35	2782	9103	585	10173	299238	3690	674429	36,4	72,6	-38,4	122,8	15,6
40	45	41	40	40	40	2306	9509	617	10193	299308	2807	675260	41,2	77,3	-36,0	120,5	15,4
45	50	46	45	45	44	1941	9987	638	10194	299195	1965	676079	46,0	80,9	-36,3	121,0	15,3
50	55	50	50	50	49	1616	10047	654	10201	299460	1580	676443	50,8	84,1	-32,2	117,1	15,0
55	59	55	54	54	54	1401	10015	664	10211	299707	1396	676606	55,2	86,2	-28,8	113,9	14,9
60	64	60	59	58	58	1233	10263	671	10217	299626	981	677008	59,8	87,8	-29,3	114,5	14,8
65	68	64	63	63	63	1097	10413	679	10229	299613	695	677274	64,2	89,2	-29,2	114,4	14,8
70	73	69	68	68	67	998	10519	687	10242	299606	490	677457	69,0	90,2	-29,1	114,4	14,8
75	77	73	72	72	71	907	10547	696	10258	299669	371	677552	73,0	91,1	-28,3	113,5	14,8
80	82	78	77	77	76	820	10562	705	10262	299741	269	677641	78,0	91,9	-27,5	112,6	14,9
85	86	83	82	81	81	743	10587	716	10272	299793	167	677722	82,6	92,7	-26,9	112,0	15,0
90	91	87	86	86	85	652	10594	729	10260	299877	68	677819	87,0	93,6	-26,1	111,0	15,1
95	96	92	91	91	90	575	10518	743	10251	300030	68	677815	92,0	94,3	-24,6	109,3	15,3

```

function Rohrreaktor

zstrich = [0:0.1:1];

yNull(1) = 0;
yNull(2) = 0;
yNull(3) = 0;
yNull(4) = 308.15;

[z y] = ode23s(@fID,zstrich,yNull);

L=0.7;
l=z*L;

XA=y(:,1)*100
YEa=y(:,2)*100
YB=y(:,3)*100
T=y(:,4)-273.15

figure(1)
plot(l,y(:,1)*100)
xlabel('Reaktortlänge l [m]')
ylabel('Umsatz A [%]')

figure(2)
plot(l,y(:,2)*100)
xlabel('Reaktortlänge l [m]')
ylabel('Ausbeute Ea [%]')

figure(3)
plot(l,y(:,3)*100)
xlabel('Reaktortlänge l [m]')
ylabel('Ausbeute B [%]')

figure(4)
plot(l,y(:,4)-273.15)
xlabel('Reaktortlänge l [m]')
ylabel('Temperatur [K]')

function dydz = fID(z,y)
D = 0.4;
L = 0.7;
rhoKat = 850;

k1= 63.4e-3*exp(-16413/8.314/y(4));
k2= 47.8e-5*exp(-11794/8.314/y(4));
k3= 49.4e-4*exp(-16311/8.314/y(4));
KA1 = 0.13 * exp(12847/8.314/y(4));
KA2 = 1.44 * exp(7988/8.314/y(4));

xANull= 0.010227;
xA= xANull * (1-y(1));
if xA<=0
    xA=1e-10;
end

xEaNull = 0.195465;
xEa= y(2) * xANull + xEaNull;

xBNull = 1e-10;
xB= y(3) * 2 * xANull + xBNull;

xH2Null = 0.0081769;
xH2 = xH2Null-(xANull-xA)-(xEa-xEaNull);
if xH2<=0
    xH2=1e-10;
end

xEyNull =0.786129;
xEy = xEyNull+(xANull-xA)-(xEa-xEaNull)-2*(xB-xBNull);

p = 18.47;
pA = xA * p;
pH2 = xH2 * p;
pEy = xEy * p;

r1 = 3600*k1*pA *pH2^(1/2)/((1+KA1*pA)^2);
r2 = 3600*k2*pEy*pH2 /((1+KA2*pA)^2);
r3 = 3600*k3*pA *pH2^(1/2)/((1+KA1*pA)^2);

RA = -r1 - 2*r3;
REa= r2;
RB = r3;

cpG = 49.03;
M = 28.29;
VG = 365;
v = 22.414;
pi = 3.142;

dH1 = -176000;
dH2 = -138000;
dH3 = -109000;

n = VG / v;
mG = n * M;
G = 4 * mG / pi / D^2;

dydz=[M*L*rhoKat/(xANull*G*(-1)) * RA;
      M*L*rhoKat/(xANull*G*(1)) * REa;
      M*L*rhoKat/(xANull*G*(1/2)) * RB;
      M*L*rhoKat/(cpG *G) *(-dH1*r1-dH2*r2-dH3*r3);];

```

%normierte Reaktortlänge z' von 0 bis 1

%Umsatz Acetylen am Reaktoreingang
 %Ausbeute Ethan am Reaktoreingang
 %Ausbeute Buten am Reaktoreingang
 %Temperatur am Reaktoreingang

%ode - ordinary differential equation (gewöhnliche Differentialgleichung)
 % - gewöhnliche DGL mit 4 Variablen (Temperatur, Umsatz Acetylen,
 Ausbeute Ethan und Ausbeute Buten)
 %y - Vektor für Umsatz, Ausbeute und Temperatur
 %fID - ist eine zu vereinbarende Funktion (gewöhnliche Differentialgleichung)

%Länge des Katalysatorbettes in m
 %differentielle Länge

%Anzeige Umsatz Acetylen in %
 %Anzeige Ausbeute Ethan in %
 %Anzeige Ausbeute Buten in %
 %Anzeige Temperatur in K

%Umsatz Acetylen - Länge - Verlauf

%Ausbeute Ethan - Länge - Verlauf

%Ausbeute Buten - Länge - Verlauf

%Temperatur - Länge - Verlauf

%Reaktordurchmesser in m
 %Länge des Katalysatorbettes in m
 %Schüttdichte Katalysator in kg/m³

%Geschwindigkeitskonstante Reaktion 1 in mol/g/s/bar^(3/2)
 %Geschwindigkeitskonstante Reaktion 2 in mol/g/s/bar²
 %Geschwindigkeitskonstante Reaktion 3 in mol/g/s/bar^(3/2)
 %Adsorptionsgleichgewichtskonstante von Acetylen am Zentrum 1
 %Adsorptionsgleichgewichtskonstante von Acetylen am Zentrum 2

%Acetyleneintrittskonzentration
 %Umsatzdefinition für Acetylen
 %Acetylenkonzentration < 0 verhindert

%Ethaneintrittskonzentration
 %Ausbeute definition für Ethan

%wegen Division durch 0 auf sehr kleinen Wert gesetzt
 %Ausbeute definition für Buten

%Ethaneintrittskonzentration
 %siehe Gleichung 2.4.5
 %Wasserstoffkonzentration < 0 verhindert

%Ethaneintrittskonzentration
 %siehe Gleichung 2.4.4

%Reaktordruck bar
 %Partialdruck Acetylen in bar
 %Partialdruck Wasserstoff in bar
 %Partialdruck Ethylen in bar

%kinetischer Ansatz 1 in kmol/h/kg
 %kinetischer Ansatz 2 in kmol/h/kg
 %kinetischer Ansatz 3 in kmol/h/kg

%Stoffänderungsgeschwindigkeit Acetylen
 %Stoffänderungsgeschwindigkeit Ethan
 %Stoffänderungsgeschwindigkeit Buten

%spezifische Wärmekapazität des Gases in kJ/kmol/K
 %mittlere molare Masse in kg/kmol
 %Gasstrom in m³/h
 %Molvolumen in kmol/m³

%Reaktionsenthalpie Reaktion 1 in kJ/kmol
 %Reaktionsenthalpie Reaktion 2 in kJ/kmol
 %Reaktionsenthalpie Reaktion 3 in kJ/kmol

%Molstrom in kmol/h
 %Massenstrom in kg/h
 %Massenstromdichte in kg/m²/h

%Massenbilanz Acetylen
 %Massenbilanz Ethan
 %Massenbilanz Buten
 %Energiebilanz

Abbildung 8-1: Programmcode des Reaktormodells

8.2 Berechnung von Stoffdaten und anderer Größen

Die Stoffwerte werden aus dem VDI-Wärmeatlas [78] entnommen oder aus den dort angegebenen Berechnungsvorschriften ermittelt. Berechnungsvorschriften aus anderen Veröffentlichungen sind entsprechend gekennzeichnet.

Der Diffusionskoeffizient einer Komponente in einem Gasgemisch kann nach Wilke [79] über Gleichung (8.2.1) aus den binären Diffusionskoeffizienten berechnet werden.

$$D_{i-M} = \frac{1 - x_i}{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N'} \frac{x_j}{D_{i,j}}} \quad (8.2.1)$$

Der binäre Diffusionskoeffizient $D_{i,j}$ bei hohem Druck ergibt sich gemäß Gleichung (8.2.2) aus dem binären Diffusionskoeffizient bei niedrigem Druck $D_{i,j}^u$ und der reduzierten Dichte der Gasmischung $\bar{\rho}_{G,r}$.

$$D_{i,j} = D_{i,j}^u \cdot \frac{p^u}{R \cdot T \cdot \bar{\rho}_G} \cdot \left(1 + 0,053432 \cdot \bar{\rho}_{G,r} - 0,030182 \cdot \bar{\rho}_{G,r}^2 - 0,029725 \cdot \bar{\rho}_{G,r}^3 \right) \quad (8.2.2)$$

Die binären Diffusionskoeffizienten im unteren Druckbereich $D_{i,j}^u$ werden über die in Gleichung (8.2.3) angegebene empirische Berechnungsvorschrift aus dem Diffusionsvolumen v_i und weiteren Stoffwerten ermittelt. Die Größen sind in den Einheiten einzusetzen, die in eckigen Klammern geschrieben sind.

$$D_{i,j}^u = \frac{1,013 \cdot 10^{-3} \cdot \left(\frac{T}{[K]} \right)^{1,75} \sqrt{\frac{M_i + M_j}{M_i \cdot M_j}}}{\frac{p^u}{[bar]} \cdot \left\{ \left(\frac{v_i}{\left[\frac{m^3}{kmol} \right]} \right)^{\frac{1}{3}} + \left(\frac{v_j}{\left[\frac{m^3}{kmol} \right]} \right)^{\frac{1}{3}} \right\}^2} \quad (8.2.3)$$

Bei der Berechnung der dynamischen Viskosität von Gasgemischen unter hohem Druck hat sich die in Gleichung (8.2.4) angegebene empirische Berechnungsvorschrift bewährt. Demnach lässt sich die Viskosität von Gasgemischen bei hohem Druck $\bar{\mu}_G$ aus der Viskosität im

niederen Druckbereich $\bar{\mu}_G^u$, über den reduzierten Druck \bar{p}_r , die reduzierte Temperatur \bar{T}_r und den Faktoren $B\ 1$ bis $B\ 6$ sowie dem Faktor ζ berechnen.

$$\bar{\mu}_G \cdot \zeta = (\bar{\mu}_G \cdot \zeta)^u \cdot \left[1 + \frac{B\ 1 \cdot \bar{p}_r^{B\ 5}}{B\ 2 \cdot \bar{p}_r^{B\ 6} + (1 + B\ 3 \cdot \bar{p}_r^{B\ 4})^{-1}} \right] \quad \text{bei } 1 \leq \bar{T}_r \leq 40 \quad \text{und} \quad 0 \leq \bar{p}_r \leq 100$$

$$\text{mit } \zeta = \frac{\left(\frac{\bar{T}_{kr}}{[K]} \right)^{\frac{1}{6}} \cdot \left(\frac{R}{\left[\frac{J}{\text{kmol} \cdot K} \right]} \right)^{\frac{1}{6}} \cdot \left(\frac{N_A}{\left[\frac{1}{\text{kmol}} \right]} \right)^{\frac{1}{3}}}{\left(\frac{\bar{M}}{\left[\frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \right]} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{\bar{p}_{kr}}{[Pa]} \right)^{\frac{2}{3}}}$$

$$\begin{aligned} B\ 1 &= \frac{0,001245}{\bar{T}_r} \cdot \exp(5,1726 \cdot \bar{T}_r^{-0,3286}) \\ B\ 2 &= B\ 1 \cdot (1,6553 \cdot \bar{T}_r - 1,2723) \\ B\ 3 &= \frac{0,4489}{\bar{T}_r} \cdot \exp(3,0578 \cdot \bar{T}_r^{-37,7332}) \\ B\ 4 &= \frac{1,7368}{\bar{T}_r} \cdot \exp(2,231 \cdot \bar{T}_r^{-7,6351}) \\ B\ 5 &= 1,3088 \\ B\ 6 &= 0,9425 \cdot \exp(-0,1853 \cdot \bar{T}_r^{0,4489}) \end{aligned} \quad (8.2.4)$$

Die Viskosität von Gasgemischen bei niedrigem Druck wird mit Gleichung (8.2.5) ermittelt.

$$(\bar{\mu}_G \cdot \zeta)^u = 0,807 \cdot \bar{T}_r^{0,618} - 0,357 \cdot \exp(-0,449 \cdot \bar{T}_r) + 0,34 \cdot \exp(-4,058 \cdot \bar{T}_r) + 0,018 \quad (8.2.5)$$

In Gleichung (8.2.6) ist die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit von Gasgemischen unter Druck $\bar{\lambda}_G$ gegeben. Demnach wird die Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit der reduzierten Dichte $\bar{\rho}_{G,r}$ über drei verschiedene Formeln berechnet.

$$\begin{aligned} (\bar{\lambda}_G - \bar{\lambda}_G^u) \cdot \Gamma \cdot \bar{z}_{kr}^5 &= 0,123 \cdot \{ \exp(0,535 \cdot \bar{\rho}_{G,r}) - 1 \} & \text{bei } \bar{\rho}_{G,r} < 0,5 \\ (\bar{\lambda}_G - \bar{\lambda}_G^u) \cdot \Gamma \cdot \bar{z}_{kr}^5 &= 0,0115 \cdot \{ \exp(0,67 \cdot \bar{\rho}_{G,r}) - 1,069 \} & \text{bei } 0,5 \leq \bar{\rho}_{G,r} \leq 2 \\ (\bar{\lambda}_G - \bar{\lambda}_G^u) \cdot \Gamma \cdot \bar{z}_{kr}^5 &= 0,00262 \cdot \{ \exp(1,155 \cdot \bar{\rho}_{G,r}) - 2,016 \} & \text{bei } 2 \leq \bar{\rho}_{G,r} \leq 2,8 \end{aligned}$$

$$\text{mit } \Gamma = \frac{\left(\frac{\bar{T}_{kr}}{[K]} \right)^{\frac{1}{6}} \cdot \left(\frac{\bar{M}}{\left[\frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \right]} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{N_A}{\left[\frac{1}{\text{kmol}} \right]} \right)^{\frac{1}{3}}}{\left(\frac{\bar{p}_{kr}}{[Pa]} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \left(\frac{R}{\left[\frac{J}{\text{kmol} \cdot K} \right]} \right)^{\frac{5}{6}}} \quad (8.2.6)$$

Die Wärmeleitfähigkeit eines Gasgemisches bei einem Druck $< 10 \text{ bar}$ wird mit Gleichung (8.2.7) ermittelt [80]. Die Wärmeleitfähigkeit der Reinstoffe bei Standarddruck λ_i^u wird als Funktion der Temperatur aus komponentenspezifischen Tabellen abgelesen.

$$\bar{\lambda}_G^u = \frac{\sum_i^{N'} x_i \cdot \lambda_i^u \cdot M_i^{\frac{1}{3}}}{\sum_i^{N'} x_i \cdot M_i^{\frac{1}{3}}} \quad (8.2.7)$$

Die mittlere spezifische Wärmekapazität setzt sich laut Gleichung (8.2.8) aus den Molanteilen der Einzelkomponenten zusammen. Die Wärmekapazität der Reinstoffe lässt sich in Abhängigkeit der Temperatur aus komponentenspezifischen Tabellen ermitteln.

$$\bar{c}_p = \sum_{i=1}^{N'} x_i \cdot c_{p,i} \quad (8.2.8)$$

Die reduzierte Temperatur, der reduzierte Druck und die reduzierte Dichte werden mit den Gleichungen (8.2.9), (8.2.10) und (8.2.11) berechnet.

$$\bar{T}_r = \frac{T}{T_{kr}} \quad \bar{T}_{kr} = \sum_i^{N'} x_i \cdot T_{kr,i} \quad (8.2.9)$$

$$\bar{p}_r = \frac{p}{p_{kr}} \quad \bar{p}_{kr} = R \cdot \bar{T}_{kr} \cdot \frac{\bar{z}_{kr}}{\bar{v}_{kr}} \quad (8.2.10)$$

$$\bar{\rho}_{G,r} = \frac{\bar{\rho}_G}{\bar{\rho}_{kr}} \quad \bar{\rho}_{kr} = \frac{\bar{M}}{\bar{v}_{kr}} \quad (8.2.11)$$

Die Ermittlung des kritischen Realgasfaktors und des kritischen Diffusionsvolumens erfolgt über die Gleichungen (8.2.12) und (8.2.13).

$$\bar{z}_{kr} = \sum_i^{N'} x_i \cdot z_{kr,i} \quad \text{mit} \quad z_{kr,i} = \frac{M_i \cdot p_{kr,i}}{T_{kr,i} \cdot R \cdot \rho_{kr,i}} \quad (8.2.12)$$

$$\bar{v}_{kr} = \sum_i^{N'} x_i \cdot v_{kr,i} \quad \text{mit} \quad v_{kr,i} = \frac{M_i}{\rho_{kr,i}} \quad (8.2.13)$$

Die Molkonzentration der Komponenten berechnet sich über Gleichung (8.2.14). Der Realgasfaktor wird in Abhängigkeit der kritischen Temperatur und des kritischen Drucks aus Diagrammen abgelesen und beträgt für alle betrachteten Reaktionsbedingungen im Labor- und Bypass-Reaktor $z = 0,91$ [80].

$$c_i = \frac{p_i}{R \cdot T \cdot z} \quad (8.2.14)$$

Der charakteristische Katalysatordurchmesser von nichtkugelförmigen Pellets wird über Gleichung (8.2.15) berechnet [71].

$$d_{c,Kat} = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi} V_{Kat}} \quad (8.2.15)$$

In den Gleichungen (2.8.5) und (2.8.6) wird die Massenstromdichte G verwendet, die sich gemäß Gleichung (8.2.16) aus dem Massenstrom \dot{m} und dem Reaktorquerschnitt A_Q ergibt.

$$G = \frac{\dot{m}}{A_Q} \quad (8.2.16)$$

Die Berechnung der mittleren Dichte einer Gasmischung erfolgt über Gleichung (8.2.17).

$$\bar{\rho}_G = \frac{P \cdot \bar{M}}{R \cdot T \cdot z} \quad (8.2.17)$$

Die verwendeten Stoffdaten der Komponenten sind in Tabelle 8-47 zusammengestellt.

Tabelle 8-47: Stoffdaten der Reinstoffe [78, 85]

Komponente	C ₂ H ₂	H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₈	Ar
$M_i \text{ [kg} \cdot \text{kmol}^{-1}]$	26,04	2,02	28,05	30,07	44,10	56,11	39,95
$c_{p,i}^{50^\circ\text{C}} \text{ [kJ} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$	45,57	29,07	46,28	55,93	79,38	95,39	20,77
$v_i \text{ [m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}]$	36,96	3,96	40,97	44,88	65,34	81,84	16,1
$T_{kr,i} \text{ [K]}$	308,3	33,2	282,4	305,4	369,8	419,6	146,9
$p_{kr,i} \text{ [bar]}$	61,4	13,0	50,4	48,8	42,4	40,2	49,0
$\rho_{kr,i} \text{ [kg} \cdot \text{m}^{-3}]$	231	32	217	203	217	234	535
$\lambda_i^{u,25^\circ\text{C}} \text{ [W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$	0,021	0,178	0,021	0,021	0,018	0,015	0,018
$\lambda_i^{u,100^\circ\text{C}} \text{ [W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$	0,030	0,212	0,030	0,032	0,027	0,022	0,021

8.3 Ermittlung der kinetischen Parameter

Zunächst werden die in den kinetischen Untersuchungen gemessenen Temperaturen T und Molanteile der Schlüsselkomponenten Acetylen, Ethan und Buten x_i^{gem} von der Software „SAS“ eingelesen und hinterlegt. Danach sind die berechneten Molanteile der Schlüsselkomponenten x_i^{ber} zu ermitteln. Dazu werden über die kinetischen Geschwindigkeitsansätze die Reaktionsgeschwindigkeiten r_j berechnet, woraus sich mit Gleichung (2.5.3) die Stoffänderungsgeschwindigkeiten R_i bestimmen lassen. Da die Stoffänderungsgeschwindigkeiten von der differentiellen Änderung der Molanteile abhängen, muss die Stoffbilanz in Gleichung (2.5.2) für jede Schlüsselkomponente gelöst werden. Die kinetischen Modelle bestehen jeweils aus drei Geschwindigkeitsansätzen. Daher ergibt sich ein System aus drei gewöhnlichen nichtlinearen Differentialgleichungen, das mit einem klassischen Runge-Kutta-Verfahren gelöst wird. In jeder Katalysatorschicht werden genau zehn Runge-Kutta-Integrationsschritte durchgeführt, weil die relative Änderung der Molanteile nach weiteren Integrationen maximal 0,4 % beträgt. Aus den gemessenen Molanteilen x_i^{gem} und den durch Lösen der Stoffbilanzen berechneten Molanteilen x_i^{ber} wird über Gleichung (4.2.2) die Fehlerquadratsumme (FQS) ermittelt. Die erste Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten kann nur erfolgen, wenn gewisse Startwerte für die kinetischen Konstanten vorgegeben werden. Danach werden die kinetischen Konstanten durch den von der Software „SAS“ angebotenen Lösungsalgorithmus „DUD“ solange variiert, bis die minimale FQS vorliegt. Die vorgegebenen Startwerte für die kinetischen Konstanten sollen eine physikalische Bedeutung besitzen. Deshalb sind die Startwerte für E_j , $k_{j\infty}$, $K_{i,j\infty}$ und $n_{i,j}$ positiv, während $\Delta_{Ads}H_{i,j}$ einen negativen Wert erhält. In der vorliegenden Arbeit werden als Startwerte für die kinetischen Konstanten die Modellierungsergebnisse von Bos [84] übernommen, weil dieser sehr umfangreiche kinetische Modellierungen der selektiven Acetylenhydrierung durchführt. Außerdem wird jedem kinetischen Parameter ein gewisser Variationsbereich zugewiesen. Damit lässt sich sicherstellen, dass die kinetischen Parameter keine übermäßig kleinen bzw. großen Werte annehmen. Der Umsatz der Reaktanten wird innerhalb jedes Runge-Kutta-Integrationsschrittes auf maximal 20 % beschränkt. Diese Sicherheit wird in das Programm eingebaut, damit x_i^{ber} nicht vorschnell auf den Wert 0 zusteuert.

Die Temperaturabhängigkeiten der Adsorptionsgleichgewichts- und der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten werden durch die van't Hoff-Gleichung bzw. über die Arrhenius-Beziehung in den Gleichungen (2.5.7) und (2.5.6) berücksichtigt. In diesen Gleichungen existieren starke Korrelationen zwischen $K_{i,j\infty}$ und $\Delta_{Ads}H_{i,j}$ bzw. $k_{j\infty}$ und E_j . Deswegen treten bei einer numerischen Ermittlung dieser Größen Probleme auf, die häufig durch Multiplikation

eines großen Zahlenwertes mit einem kleinen Zahlenwert verursacht werden. Einen großen Zahlenwert besitzt z. B. $\exp(-E_j \cdot R^{-1} \cdot T^{-1})$, während $k_{j\infty}$ meist klein ist. Eine Problemlösung lässt sich teilweise durch eine Reparametrisierung der kinetischen Konstanten erreichen [81, 82]. Dazu werden gemäß Gleichung (8.3.1) und (8.3.2) der Arrhenius-Ansatz bzw. die van't Hoff-Gleichung logarithmiert und der Exponententerm mit einer Referenztemperatur modifiziert. Als Referenztemperatur wird die mittlere Temperatur aus den kinetischen Messungen $\bar{T} = 323,15 \text{ K}$ verwendet.

$$k_j = \exp \left[\ln k_{j\infty} - \frac{E_j}{R \cdot T} \right] = \exp \left[\ln k'_{j\infty} - \frac{E_j}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\bar{T}} \right) \right] \quad (8.3.1)$$

$$K_{i,j} = \exp \left[\ln K_{i,j\infty} - \frac{\Delta_{\text{Ads}} H_{i,j}}{R \cdot T} \right] = \exp \left[\ln K'_{i,j\infty} - \frac{\Delta_{\text{Ads}} H_{i,j}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\bar{T}} \right) \right] \quad (8.3.2)$$

Weiterhin werden bei der Ermittlung von kinetischen Parametern normierte Partialdrücke p'_i verwendet, wobei jeder gemessene Partialdruck p_i^{gem} auf einen komponentenspezifischen Referenzdruck \bar{p}_i bezogen wird:

$$p'_i = \frac{p_i^{\text{gem}}}{\bar{p}_i} \quad (8.3.3)$$

Als Referenzdruck gilt dabei der Mittelwert aus den 720 gemessenen Partialdrücken jeder Komponente, welcher sich über Gleichung (8.3.4) berechnen lässt. Dabei ist W die Anzahl der Messwerte und w der Laufindex der Messwerte. Die verwendeten Referenzdrücke sind in Tabelle 8-48 zusammengestellt.

$$\bar{p}_i = \frac{1}{W} \cdot \sum_{w=1}^W p_{i,w}^{\text{gem}} \quad (8.3.4)$$

Tabelle 8-48: Referenzdrücke der Komponenten

Komponente	\bar{p}_i [bar]
Acetylen	0,24
Ethylen	8,20
Wasserstoff	0,25

Die Werte für p_i' liegen somit überwiegend im Bereich von 1. Dadurch fließen alle Partialdrücke mit annähernd gleicher Wertigkeit in die Modellierung ein. Außerdem lassen sich dadurch Benachteiligungen von Komponenten mit geringem Partialdruck beseitigen, wobei das relative Verhältnis der Partialdrücke untereinander erhalten bleibt. Bei komplexen kinetischen Ansätzen treten weiterhin Korrelationen zwischen den Adsorptionsgleichgewichtskonstanten $K_{i,j}$ und der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_j auf [83]. Durch eine Multiplikation des kinetischen Ansatzes mit einer Konstanten der Form $(1 + \sum K_{i,j\infty} \cdot 1)$ lässt sich diese Korrelation auflockern, d. h. beide kinetische Konstanten werden unabhängig voneinander abgeschätzt. Die Multiplikation der Konstanten $K_{i,j\infty}$ mit dem Faktor 1 ergibt sich durch die Normierung der Partialdrücke. Aufgrund aller beschriebenen Korrelationen zwischen den kinetischen Konstanten wird der Geschwindigkeitsansatz in Gleichung (2.5.5) bei der numerischen Ermittlung dieser Konstanten umformuliert. Dabei ergibt sich Gleichung (8.3.5).

$$r_j = \frac{k_j' \cdot \prod_i^{N'} p_i^{n_{i,j}}}{\prod_i^{N'} \left(1 + \sum_i^{N'} K_{i,j}' p_i\right)^\gamma} = \frac{k_j^{Modell} \cdot \prod_i^{N'} p_i'^{n_{i,j}}}{\prod_i^{N'} \left(1 + \sum_i^{N'} K_{i,j}^{Modell} p_i'\right)^\gamma} \cdot \prod_i^{N'} \left(1 + \sum_i^{N'} K_{i,j\infty}^{Modell} \cdot 1\right)^\gamma$$

$$\text{mit } k_j^{Modell} = \frac{k_j' \cdot \prod_i^{N'} \bar{p}_i^{n_{i,j}}}{\prod_i^{N'} \left(1 + \sum_i^{N'} K_{i,j\infty}^{Modell} \cdot 1\right)^\gamma}$$

$$\text{und } K_{i,j}^{Modell} = K_{i,j}' \cdot \bar{p}_i^{n_{i,j}} \quad (8.3.5)$$

Nach der numerischen Ermittlung von $k_{j\infty}^{Modell}$ und $K_{i,j\infty}^{Modell}$ muss mit den Gleichungen (8.3.6) bzw. (8.3.7) eine Rückrechnung in die Konstanten $k_{j\infty}$ und $K_{i,j\infty}$ erfolgen.

$$k_{j\infty} = \frac{k_{j\infty}^{Modell} \cdot \exp\left(\frac{E_j}{R \cdot \bar{T}}\right) \cdot \prod_i^{N'} \left(1 + \sum_i^{N'} K_{i,j\infty}^{Modell} \cdot 1\right)^\gamma}{\prod_i^{N'} \bar{p}_i^{n_{i,j}}} \quad (8.3.6)$$

$$K_{i,j\infty} = \frac{K_{i,j\infty}^{Modell} \cdot \exp\left(\frac{\Delta_{Ads} H_{i,j}}{R \cdot \bar{T}}\right)}{\prod_i^{N'} \bar{p}_i^{n_{i,j}}} \quad (8.3.7)$$

Lebens- und Bildungsgang

Persönliche Daten

Name und Anschrift:	Axel Pachulski Advokatenweg 2 06114 Halle(Saale)
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Familienstand:	verheiratet
Geburtsdatum und -ort:	22.10.1977 in Wolfen (Sachsen-Anhalt)

Schul- und Ausbildung

09/1984-08/1991	Polytechnische Oberschule „Werner Seelenbinder“, Bobbau
09/1991-06/1996	Gymnasium 2, Wolfen-Nord
06/1996	Allgemeine Hochschulreife
07/1996-04/1997	Wehrdienst

Studium und beruflicher Werdegang

1997-2002	Studium der Umwelttechnik an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
1997-2000	jeweils sechswöchige Beschäftigung als Praktikant bzw. Werkstudent bei der Bayer Bitterfeld GmbH im Bereich Sicherheit und Umweltschutz

01/2002-04/2002	Praxissemester bei der KataLeuna GmbH Catalysts
05/2002-10/2002	Diplomarbeit bei der KataLeuna GmbH Catalysts zum Thema „Untersuchung der Kinetik bei der Vergiftung nickelhaltiger KataLeuna-Hydrierkatalysatoren in der Aromatenhydrierung unter Nutzung eines Batch-Verfahrens“, universitär betreut durch Prof. Dr.-Ing. Roland Adler (Institut für Reaktionstechnik am Fachbereich für Ingenieurwissenschaften der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)
11/2002	Studienabschluss an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg als Diplomingenieur
seit 12/2002	Entwicklungsingenieur bei der KataLeuna GmbH Catalysts mit den Aufgabenfeldern: katalytische Prüfung im Labormaßstab, Reaktormodellierung sowie Füllen und Anfahren von großtechnischen Reaktoren
12/2005-04/2009	Externer Doktorand am Fachbereich Chemie, Technische Chemie II, Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der TU Darmstadt im Arbeitskreis von Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus mit dem Thema „Evaluierung der Eigenschaften von industriellen Selektivhydrierkatalysatoren“

Halle, 08.April 2009

Axel Pachulski

Eidesstattliche Erklärung

Axel Pachulski
Advokatenweg 2
06114 Halle (Saale)

08.April 2009

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Axel Pachulski

Erklärung über frühere Promotionsversuche

Axel Pachulski
Advokatenweg 2
06114 Halle (Saale)

08.April 2009

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Axel Pachulski